

Zur Kenntnis des Anodeneffektes

Dipl.-Chem. Paul Krah



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555221_0030

ZUR KENNTNIS DES ANODENEFFEKTES

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ludwig-Maximilians-Universität

München



vorgelegt

von

Paulheinz Krahl

aus

Haltern

April 1959

Berichterstatter: 1. Prof. Dr. P. Drossbach
2. Prof. Dr. G.-M. Schwab

Tag der mündlichen Prüfung: 23. JULI 1959

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. P. Drossbach,

möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei ihrer Ausführung meinen besonderen Dank aussprechen.

Dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Universität,

Herrn Prof. Dr. G.-M. Schwab,

danke ich für sein förderndes Interesse, das er meiner Arbeit entgegengebracht hat.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, dem Direktor des Physikalisch-Chemischen Instituts der Technischen Hochschule,

Herrn Prof. Dr. G. Scheibe,

für den Arbeitsplatz und die zur Verfügung gestellten Institutsmittel zu danken.

Inhaltsübersicht

Seite

1	<u>Einleitung und Problemstellung</u>	1
2	<u>Apparative Ausstattung</u>	2
2.1	Elektrolyseapparaturen	2
2.2	Heizung, Temperaturmessung u. Temperaturreglung	3
2.3	Elektrolysestromkreis	4
2.4	Elektrische Messgeräte	4
3	<u>Praktischer Teil</u>	5
3.1	Elektrolysen von Bleichlorid	5
3.11	Versuche im Kohletiegel	5
3.12	Versuche in Supremaxgefäßen	12
3.2	Elektrolysen von Bleifluorid	19
3.21	Schmelzen von $KCl + PbF_2$	19
3.22	Schmelzen von Alkalifluoriden mit PbF_2	20
3.3	Elektrolysen von Silberhalogeniden	22
3.31	Silberchlorid + $KCl/NaCl$	22
3.32	Silberfluorid + Natriumchlorid	22
3.33	Silberfluorid und Alkalifluoride	24
3.4	Elektrolysen von Doppelfluoriden	25
3.41	Kryolith	25
3.42	Ähnliche Doppelfluoride	27
3.5	Elektrolysen von Alkalihalogeniden	28
3.51	Alkalichloride	28
3.52	Natriumfluorid - Kaliumfluorid	30
3.6	Elektrolyse von Manganchlorid, Nickelchlorid	32
3.7	Verschiedene andere Substanzen	32
4	<u>Diskussion der Versuche</u>	34
5	<u>Zusammenfassung</u>	43
6	<u>Literatur</u>	45

Der Anodeneffekt ist dadurch gekennzeichnet, dass bei einer Steigerung der anodischen Stromdichte plötzlich, bei einem bestimmten "kritischen" Grenzwert, der vom Elektrolyten und vom Anodenmaterial abhängig ist, starke Schwankungen von Strom und Spannung auftreten. Dabei steigt die Spannung nach einer Übergangszeit auf einen Grenzwert an, der das Mehrfache des Normalwertes beträgt, während gleichzeitig die Stromstärke entsprechend sinkt. Diese Erscheinung ist je nach der Netzspannung – begleitet von einer Gasentladung an der Anode. Der Anodeneffekt wurde bisher ausschliesslich bei der Elektrolyse geschmolzener Salze beobachtet. Man hat zwar gelegentlich versucht (1) auch in wässrigen Lösungen einen entsprechenden Effekt an der Anode zu erzeugen, indes ist dieser Effekt seinem Wesen nach von dem bei geschmolzenen Salzen beobachteten völlig verschieden.

Die ersten systematischen Untersuchungen des Anodeneffektes stammen von W. MUTHMANN, H. HOFER u. L. WEISS (2); M. GUNTZ (3); R. LORENZ (4) K. ARNDT u. K. WILLNER (5); A. KAILAN (6); O. RUFF u. O. JOHANNSEN (7) und anderen. (S-11) Im Gegensatz zu R. LORENZ, der den Anodeneffekt als reinen WEHNELT-Effekt auffasste, versuchten OESTERHELD und BRUNNER (12) ihn als eine Art Leidenfrost'sches Phänomen zu erklären.

Eingehende Untersuchungen wurden später von K. ARNDT und H. PROBST (13) durchgeführt. Sie prüften verschiedene Schmelzen auf ihre Effektneigung und führten den Effekt auf eine abweichende Benetzbarkeit der Anode durch die Schmelze zurück. H. v. WARTENBERG, der in seinen ersten Veröffentlichungen (14,15) die Entstehung des Anodeneffektes in der Grösse der Gasblasen bzw. ihrer elektrischen Ladung sah, schloss sich später (16,17) der Auffassung von K. ARNDT an, die verschiedene Oberflächenspannung der einzelnen Schmelzen als Ursache des Effektes anzunehmen.

Untersuchungen des Anodeneffektes in Kryolith und Kryolith-Tonerde-Lösungen wurden von V. SCHISCHKIN (18) und in neuerer Zeit von L. ANTIPIN und N. TURPIN (19) unternommen. SCHISCHKIN stellte folgende empirische Beziehung zwischen dem Oxydgehalt der Schmelze und der "kritischen" Stromdichte auf:

$$1) \quad \Delta i_k = A \cdot \sqrt[3]{p^2}$$

Δi_k = kritische Stromdichte
 A = Konstante
 p = Oxydgehalt in %

Er behauptet, der Grund für das Auftreten des Effektes liege darin, dass entweder ein Halogen abgeschieden werde, was eine physische Veränderung der Anodenoberfläche nach sich ziehe oder, dass Halogenkohlenwasserstoffe entstehen, durch deren Zersetzung feiner Kohlenstoff abgeschieden werde. Die effektverzögernde Wirkung eines Oxyds erklärte er dadurch, dass der entstehende Sauerstoff diese als Halt der Gasisolation dienende dünne kohlenstoffhaltige Schicht verbrennt. ANTIPIN und TURPIN sind derselben Auffassung wie ARNDT und v. WARTENBERG. Sie führen die Nichtbenetzbarkeit der Anode auf die Bildung von COF_2 und CF_4 zurück.

Theoretische und experimentelle Untersuchungen wurden in letzter Zeit von P. DROSSBACH (20, 21) durchgeführt.

Aufgrund der Beobachtung, dass der Anodeneffekt in oxydarmen Schmelzen bei erheblich niedrigerer Stromdichte auftritt, war gelegentlich geschlossen worden, dass in absolut oxydfreier Schmelze eine Elektrolyse unter normalen Stromdichteverhältnissen undurchführbar sei. Es wurde daher in der vorliegenden Arbeit danach gestrebt, den Oxydgehalt soweit herunterzudrücken, wie es die chemischen und elektrochemischen Gleichgewichte überhaupt nur gestatten. Als Gefäß- und Elektrodenmaterial wurde das reinste zur Zeit erhältliche Material (spektroskopisch rein) verwendet. Mittels oszillographischer und kinematographischer Aufnahmen wurde versucht, tiefer in die Vorgänge einzudringen.

2

Apparative Ausstattung

2.1 Elektrolyse-Apparaturen.

Zur Elektrolyse wurde eine Apparatur in drei verschiedenen Abmessungen verwendet (Abb. 1 + 2). Der äussere Schutztiegel T-A und der Kernschliff NS 60 (Material der Fa. Haldenwanger: "Pythagoras") besitzen je einen plangeschliffenen Flansch und sind mit Silicon-Hochvakuumfett gedichtet. Sie werden ausserdem durch kräftige Batterieklemmen aufeinandergepresst.

Der Glasaufsatz GS aus Jenaer Glas besitzt 5 Durchführungen: In der Mitte ein oben erweitertes Glasrohr Z; dort rastet, mit einer Gummimanschette (M) gedichtet, die Anodenzuführung F ein, in deren Zentrum sich dreh- und verschiebbar ein Silberstahlstab St befindet; dieser ist an seinem unteren Ende über ein Zwischengewinde mit der Kohleanode verbunden. Mit dieser Anordnung kann man bequem jede gewünschte Eintauchtiefe der Anode einstellen; ausserdem lassen sich hiermit Versuche mit rotierender Anode durchführen.

Durch die Öffnung A-D laufen die Stromzuführungen (2 mm Nickeldraht, gestrichelte Linie) zur Kathode (Kohletiegel); sie wurden durch Al_2O_3 -Rohre gegen den Angriff der abgeschiedenen Gase geschützt.

Abb. 1 Apparatur A, B, C

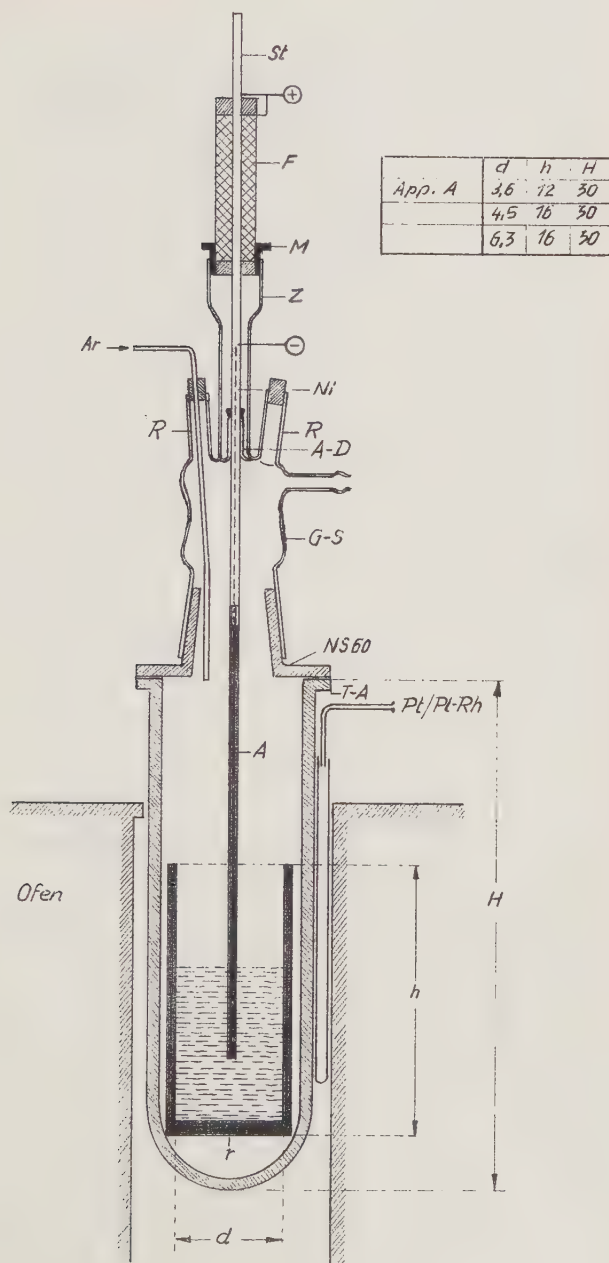




Abb. 2: Photographie der Versuchsanordnung

Von den beiden etwas schräg angeschmolzenen Glasstutzen R dient der eine zur Einleitung des Schutzgases Argon, der andere bietet die Möglichkeit, während der Elektrolyse in die Apparatur zu blicken.

Will man durch die Anode ein Gas leiten, so wird eine etwas abgewandelte Anodenanordnung verwendet. Das Kohlerohr (30 cm lang) wird durch ein sauber eingekittetes Al_2O_3 -Rohr verlängert und mit einer genau passenden Führung aus Supremaxglas durch einen Gummistopfen geführt. Die Führung wird zusätzlich noch mit Siliconfett gegen Luftzutritt abgedichtet.

Die Tiegel bestanden entweder aus spektralreinem Graphit (Ringsdorff-Werke) oder aus Graphite nucleaire. Zum Vergleich wurden auch Tiegel mit höherem Aschegehalt (ca. 0.2%; Fa. Conradt) benutzt; doch gaben diese bei längerem Einwirken von Halogen oder Halogenwasserstoff Eisen an die Schmelze ab. Ausserdem zeigten sie einen merklichen Abrieb an Kohlepulver, das sich an der Schmelzoberfläche ansammelte und zu Störungen Anlass gab.

Für einige Versuche in geschmolzenen Chloriden wurden an Stelle der Kohletiegel Al_2O_3 -Tiegel verwendet.

Da sich der Anodeneffekt in der geschlossenen Apparatur schlecht beobachten lässt, wurden daher auch Gefässe aus Supremaxglas benutzt.

Zur Verwendung gelangten U-Rohre (40 cm Schenkellänge und 2.6 cm lichte Weite) und Reagenzgläser (40 cm lang und 5 cm lichte Weite). Diese Gefässe hielten allerdings nur 1-2 Versuchen stand.

2.2 Heizung - Temperaturmessung und Temperaturregung.

Die Heizung erfolgte von aussen durch elektrische Widerstandsheizung. Das Pt/Pt-Rh-Thermoelement konnte aus Platzmangel und aus Gründen der Stromlinienverteilung nicht in der Elektrolyseapparatur untergebracht werden. Denn hierfür musste man das Al_2O_3 -Rohr noch durch ein Kohlerohr gegen den Angriff der fluoridhaltigen Schmelzen schützen. Die Temperaturmessung von aussen ist jedoch im allgemeinen hinreichend genau.

Nach Versuchen von P. DROSSBACH ist am Anfang der Aufheizperiode die Temperatur innen um etwa 20-30°C niedriger als aussen; der Temperaturunterschied gleicht sich aber nach einiger Zeit aus.

2.3 Elektrolysestromkreis.

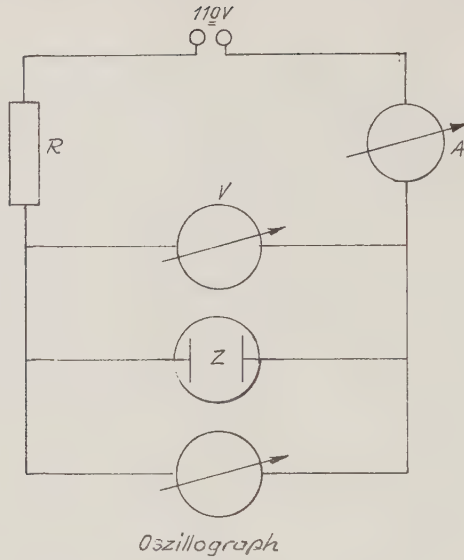


Abb. 3

2.4 Elektrische Messgeräte.

Philips Kathodenstrahloszillograph für Gleichspannungsmessung, Type G M 5656;
Eingangswiderstand 100 kOhm

A Metrawatt Amperemeter mit den Messbereichen:
0.2; 0.5; 2; 5; 20 Amp.

V Metrawatt Voltmeter mit den Messbereichen:
6; 24; 60; 240; 600 Volt

Bei der Messung der Polarisationsspannung wurden verwendet:

Philips Röhrenvoltmeter Type G M 6017

Siemens Multizett mit den Spannungsbereichen:

0.3; 1; 3; 10; 30; 100; 300 Volt

Der grösste Teil der Versuche wurde mit Bleichlorid und mit Bleifluorid durchgeführt. Einmal, weil Blei sich bei der Elektrolyse in geschmolzenen Salzen flüssig abscheidet und daher die Stromlinienverteilung nicht stört, zum anderen, weil etwaige anodische Oxydationsprodukte nicht zu Störungen Anlass geben. Ausserdem sind die Bleisalze verhältnismässig leicht zu trocknen.

Daneben wurde noch das Verhalten von Alkalichlorid und -fluorid, Silberchlorid und -fluorid, Kryolith; Nickel-, Mangan- und Cadmiumchlorid untersucht.

Um Störungen durch an der Kathode in Lösung gegangenes Metall zu vermeiden, verwendeten wir bei den meisten Versuchen keine reinen Salzschnmelzen, sondern schränkten durch Zusatz von Alkalihalogeniden die Löslichkeit des Kathodenmetalls auf ein Minimum ein.

Durch Einleiten von Chlor oder HCl durch ein Kohlerohr, welches gleichzeitig als Anode diente, konnten die Schnmelzen weitgehend oxyd- bzw. wasserfrei gemacht werden. (Auch bei 800 °C sind noch merkliche Spuren Wasser in der Schnmelze vorhanden.)

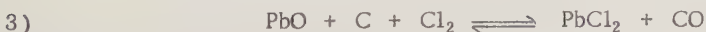
Eine längere Vorelektrolyse erwies sich als noch wirksamer als das Einleiten von HCl bzw. Cl₂-Gas, da man durch Elektrolyse zu dem niedrigsten Sauerstoffgehalt der Schnmelze gelangt.

Das Eintreten des Anodeneffekts wurde bei verschiedenen Eintauchtiefen der Anode und über einen längeren Zeitraum verfolgt. Verwendet wurden als Anoden neben zylindrischen, spektralreinen Graphitstäben bzw. -Rohren auch Schweisskohlen (Fa. Conradty).

3.1 Elektrolysen von Bleichlorid.

3.11 Versuche im Kohletiegel.

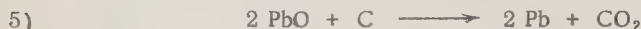
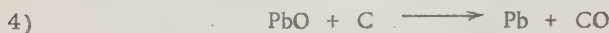
Es wurden sowohl chemisch reines Bleichlorid als auch Bleichlorid p.a. zu Versuchen herangezogen. Durch Einleiten von Cl₂ bzw. HCl-Gas wurde der Oxydgehalt entsprechend den Gleichgewichten



soweit als möglich herabgedrückt.

In Abb. 4 ist die Stromdichte, bei welcher der Anodeneffekt auftritt, gegen die Zeit aufgetragen. Wie man sieht, fällt am Anfang des Einleitens die kritische Stromdichte sehr stark ab, um nach mehrstündiger Elektrolyse wieder zu steigen.

Von den thermodynamisch möglichen Prozessen



verlaufen die ersten beiden freiwillig, davon die zweite mit grösserer Triebkraft.

Berechnet man das chemische Potential der Reaktion 4) nach

$$\Delta G = H - T \Delta S + \int_{298,3}^T C_{pd} dT - T \int_{298,3}^T \frac{C_{pd} dT}{T} + \sum U_p \left(1 - \frac{T}{T_p}\right)$$

(U_p = Umwandlungsenthalpien; T_p = Umwandlungstemp. in $^{\circ}\text{K}$),
so erhält man nach der Gleichung $\Delta G = -RT \cdot \ln K_p$ für die Konzentration von PbO (bei 1000°K) den Wert

$$C_{\text{PbO}} = 6.2 \cdot 10^{-5}.$$

(Die thermodynamischen Daten wurden entnommen aus:

Landolt-Börnstein: Physik.-Chem. Tabellen; H. Zeise: Thermodynamik Bd. III;
F.D. Rossini: Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties Circular
of the National Bureau of Standards).

Da die Differenz der EMK-Werte der Reaktionen 4) und 6) in den von uns untersuchten Schmelzen 1.2 Volt und mehr beträgt, müsste man theoretisch (nach der Gleichung: $\text{EMK} = RT/2F \cdot \ln C_{\text{Anf.}}/C_{\text{Ende}}$ durch eine Vorelektrolyse auf eine O^{2-} -Konzentration von $6.02 \cdot 10^{-17}$ kommen. Wie man aus der Gleichung ersieht, ergibt eine Erhöhung des Anodenpotentials um 0.1 Volt eine Erniedrigung der O^{2-} -Konzentration um eine Zehnerpotenz.

In der folgenden Tabelle sind die theoretisch erreichbaren Gleichgewichtswerte der Oxydkonzentrationen durch die oben angegebenen Reaktionen aufgeführt.

ABB. 4

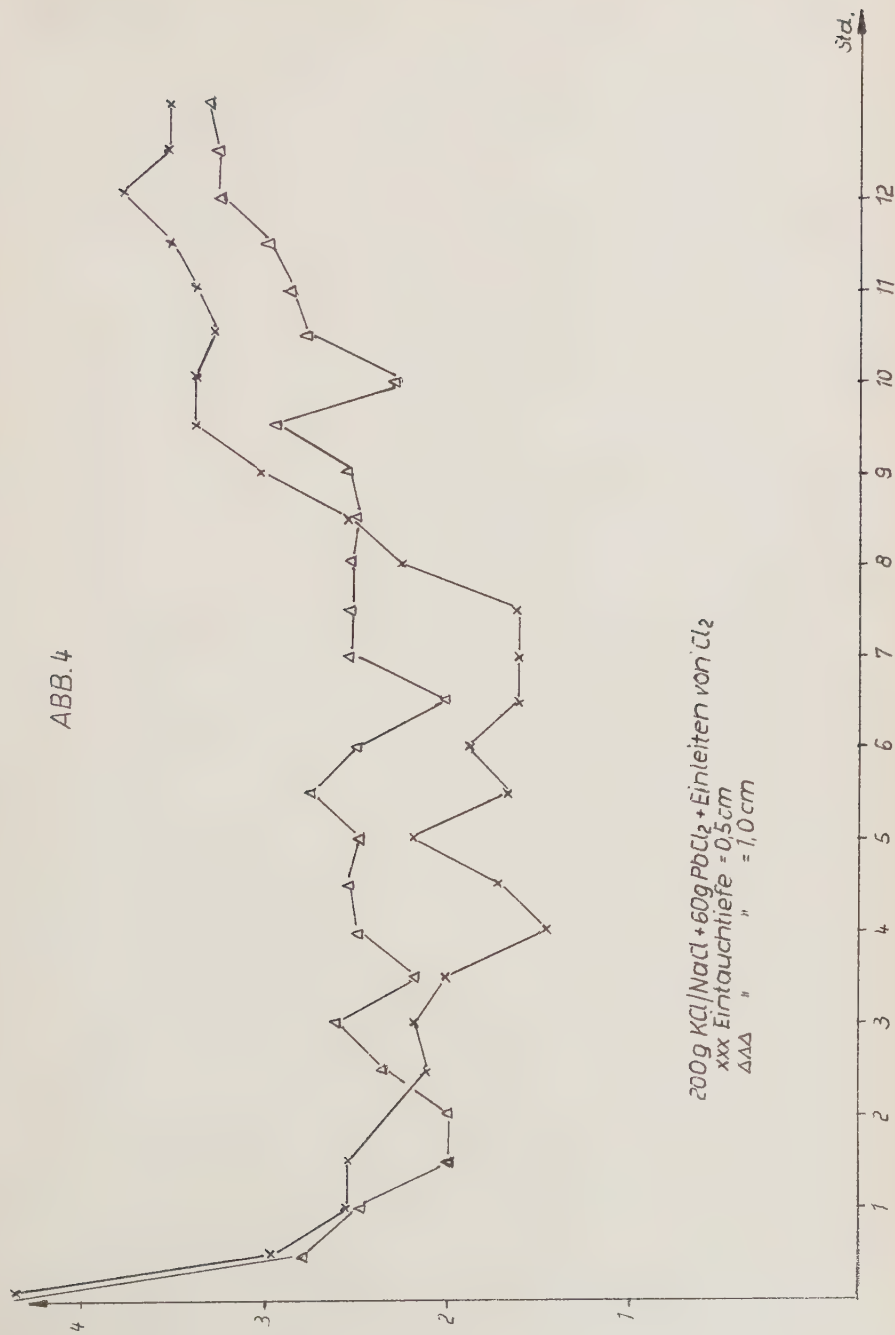


ABB. 5a

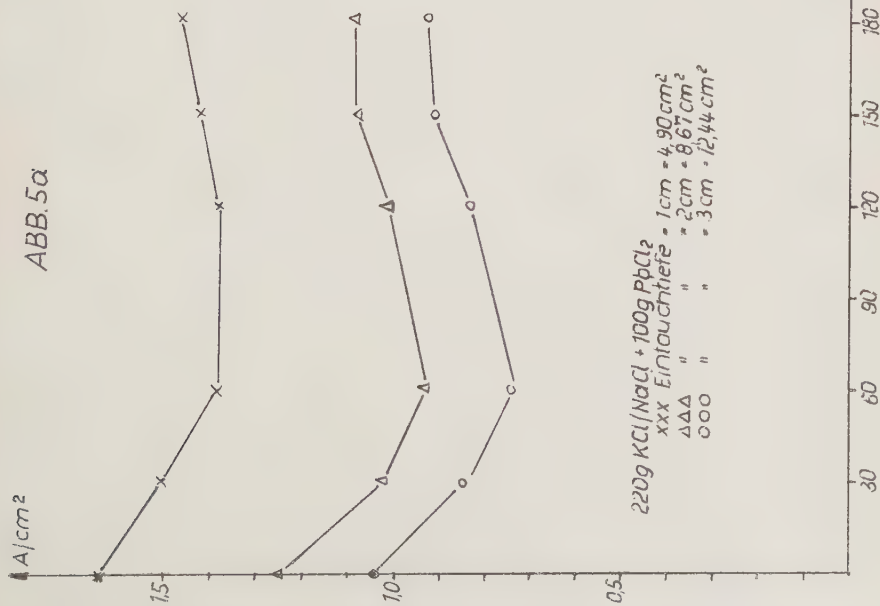


ABB. 5b

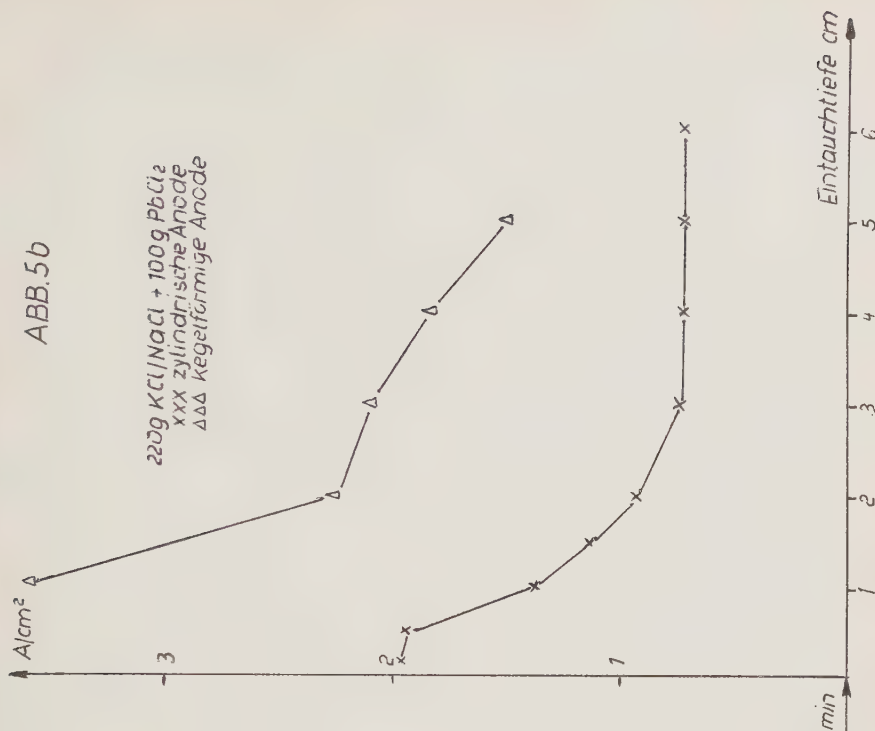


Tabelle 1

Reaktion	Gleichgewichtskonzentration des PbO (1000°K)
$\text{PbO} + \text{C} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{CO}$	$1.186 \cdot 10^{-15}$
$\text{PbO} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$	$3.0 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbO} + 2 \text{HCl} \rightleftharpoons \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$	$6.5 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_{(\text{chem.})}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$
$\text{PbO} + \text{C} \rightleftharpoons \text{Pb} + \text{CO}_{(\text{elektrochem.})}$	$6.02 \cdot 10^{-17}$

Man gelangt also durch Einleiten von Cl_2 in Gegenwart von C oder durch eine Vorelektrolyse zu einem Oxydgehalt, der kaum mehr zu Störungen Anlass gibt. Es wurde daher in den folgenden Versuchen die Elektrolyse zur Oxydbeseitigung angesetzt.

Versuch 1 (Abb. 5a und 5b)

Schmelze: 220 g KCl/NaCl + 100 g PbCl_2 .

Elektrolytgefäß: spektralreiner Kohletiegel (innerer $\varnothing$ = 4.5 cm).

Anode: Kohlestab ($\varnothing$ = 1.2 cm).

Schmelzhöhe: 5.5 cm.

Temperatur: 800°C.

Es wurde unter Argon eingeschmolzen.

Tabelle 2

Eintauchtiefe der Anode 1 cm

Zeit (min)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes
Anfang	8.0 (4.2)	1.64
30	7.4 (4.0)	1.51
60	6.8 (3.6)	1.39
120	6.8 (3.6)	1.39
150	7.0 (4.0)	1.43
180	7.2 (3.8)	1.47

Eintauchtiefe der Anode 2 cm

Zeit (min)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes
Anfang	10.8 (6.2)	1.25
30	8.8 (5.2)	1.02
60	8.0 (4.8)	0.93
120	8.8 (5.0)	1.02
150	9.4 (6.4)	1.09
180	9.4 (5.4)	1.09

Die Werte für die Stromstärke während des Anodeneffektes sind in Klammern gesetzt.

Wie man aus Abb. 5a ersieht, fällt die kritische Stromdichte am Anfang der Elektrolyse ab, um nach einiger Zeit leicht wieder anzusteigen. Der Grund hierfür dürfte darin liegen, dass im Laufe der Elektrolyse trotz des Zusatzes von KCl/NaCl-Metall in Lösung ging und an der Anode zu Störungen Anlass gab. Man könnte auch annehmen, dass die Anode angegriffen wurde und durch die verkleinerte Oberfläche die Stromdichte gestiegen wäre. Diese Annahme erwies sich aber als nicht richtig. Die Anodenoberfläche wurde zwar im Laufe der Elektrolyse etwas angegriffen, aber nur in dem Sinne, dass sie aufgeraut wurde, also eine grössere Oberfläche erhielt. Eine merkliche Abnahme des Anodenquerschnittes liess sich nicht feststellen.

Nach einer Elektrolysedauer von 1 Stunde bei 2 A wurde die kritische Stromdichte in Abhängigkeit von der Eintauchtiefe gemessen.

Tabelle 3 (Abb. 5b)

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromstärke (A) während d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes
0.2	3.5	2.1	1.97
0.5	5.8	3.2	1.93
1.0	6.8	3.6	1.39
1.5	7.6	4.2	1.13
2.0	8.0	4.8	0.93
3.0	9.2	6.2	0.74
4.0	11.8	9.2	0.73
5.0	14.6	12.8	0.73
6.0	17.6	14.6	0.74

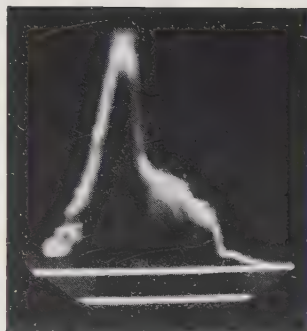


Abb. 6a Vergl. Sp.: 3 V



Abb. 6b Vergl. Sp.: 3 V

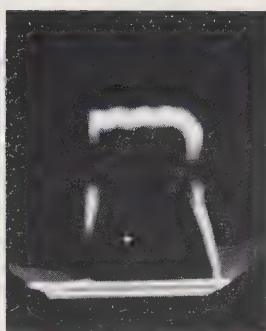


Abb. 6c Vergl. Sp.: 3 V

Oszillographische Aufnahmen des Spannungsverlaufes



Abb. 7

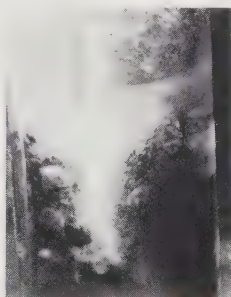


Abb. 8



Abb. 9

Anoden kurz vor dem Anodeneffekt

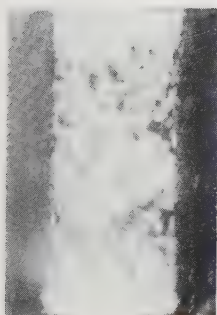


Abb. 10



Abb. 11



Abb. 12



Abb. 13

Anoden während des Anodeneffektes

Von Einfluss auf das Eintreten des Anodeneffektes war auch die Geschwindigkeit, mit der man den Strom erhöhte. Um eine Übereinstimmung der Werte zu erzielen, wurde so verfahren, dass 20 Ampere in etwa 3-4 sec. erreicht wurden. Erhöht man den Strom sehr schnell, so gelangt man zu sehr viel höheren Werten. Durch sehr schnelles Erhöhen und Verringern des Stromes kann man erreichen, dass der Anodeneffekt überhaupt nicht eintritt. Das lässt darauf schliessen, dass der Effekt zu seiner Entstehung eine gewisse Zeit benötigt. Die Umschlagsstromstärke von normaler Elektrolyse zum Anodeneffekt ist in weitgehendem Masse nicht umkehrbar. Das heisst, will man den Effekt wieder rückgängig machen, so muss man zu sehr niedrigen Stromdichten übergehen, um den Normalzustand wieder herzustellen. Manchmal bleibt nichts anderes übrig, als den Strom für einige Minuten abzuschalten oder kurz umzupolen. Letzteres erweist sich bei den Elektrolysen zur Metallabscheidung als recht nützlich, wurde aber bei unseren Versuchen nicht angewendet.

Beim Effekt bleibt nun die sich einstellende Stromstärke und Spannung nicht auf einem konstanten Wert stehen, sondern schwankt zum Teil in weiten Grenzen (Abb. 6a-c). Der Anodeneffekt wies teilweise Frequenzen auf, die bis zu 10 Megahertz gingen.

Da der Abstand Kathode-Anode bei der Entstehung des Anodeneffektes von Wichtigkeit sein konnte, führten wir Versuche in Tiegeln verschiedener Grösse durch (Durchmesser: 3.6; 4.5; 6.3 cm). Dabei zeigte sich, dass die kritischen Stromdichten im kleinen Tiegel etwas niedriger lagen als im grössten; ein einwandfreier Einfluss des Elektrodenabstandes liess sich aber nicht feststellen. Dazu waren wohl auch die Grössenunterschiede zu gering, und einer Vergrösserung der Differenz war durch die Dimension der Versuchsapparatur Grenzen gesetzt.

Um den Einfluss der Anodenform festzustellen, untersuchten wir Schmelzen unter Verwendung zylindrischer, kegelförmiger, pyramidenförmiger und konischer Anoden (siehe Abb. 14).

Abb. 5b gibt den Unterschied zwischen einer zylindrischen und einer kegelförmig zugeschliffenen Anode wieder. Die zylindrische Anode ergab den Anodeneffekt bei der niedrigsten Stromdichte. Die Werte, die an der konischen Elektrode erhalten wurden, ergaben ein falsches Bild. Der Gasstrom staute sich an den Kanten des Glasrohres. Dadurch wurde die Ausbildung einer Gashaut begünstigt.

Es wurden ausserdem noch Anodenanordnungen benutzt, die aus Abb. 15 zu entnehmen sind. Bei der Anordnung c) war der Anodeneffekt nur bei sehr hohen Stromdichten zu erzwingen. ($25-30 \text{ A/cm}^2$) Dagegen lagen die Werte für die Formen a) und b) etwas niedriger.

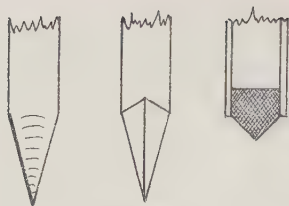


Abb. 14

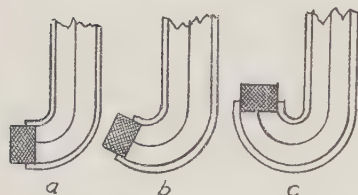


Abb. 15

Der Einfluss der Temperatur auf die Ausbildung des Anodeneffektes liess sich nicht einwandfrei bestimmen, da die Werte der kritischen Stromdichten stark voneinander abwichen, je nachdem, ob man von niedrigen zu höheren oder von höheren zu niedrigen Temperaturen übergang.

Die Wirkung von Fremdstoffen wurde durch Einleiten verschiedener Gase (Chlor, Argon, CO_2) und durch Zusatz von Natriumfluorid, Bleifluorid, Bleioxyd und SiO_2 geprüft.

Versuch 2 (Abb. 16a und 16b).

Schmelze: 160 g NaCl/KCl + 100 g PbCl_2 .

Elektrolytgefäss: spektralreiner Kohletiegel (innerer $\varnothing$ = 4,5 cm).

Anode: Graphit-Rohr (RW1) (äusserer Durchmesser: 1 cm; Bohrung 2 mm).

Temperatur: 750°C .

Schmelzhöhe: 5 cm.

Es wurde unter Argonatmosphäre gearbeitet.

Die Gase wurden mit H_2SO_4 und P_4O_{10} getrocknet. Die Eintauchtiefe der Anode betrug 0,5 cm.

ABB. 16a

100g KCl/NaCl + 90g PbCl₂ + Einleiten von Gas
 xxx Cl₂
 ΔΔΔ Ar
 ooo CO₂
 (Eintauchtiefe = 0,5cm)

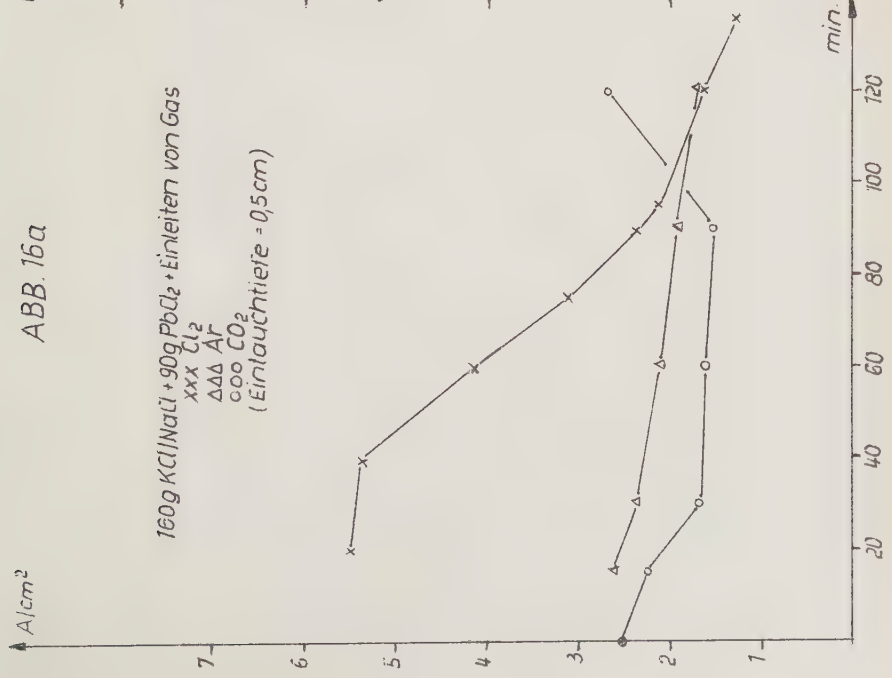


ABB. 16b

Eintauchtiefe = 1cm = 3,92 cm²

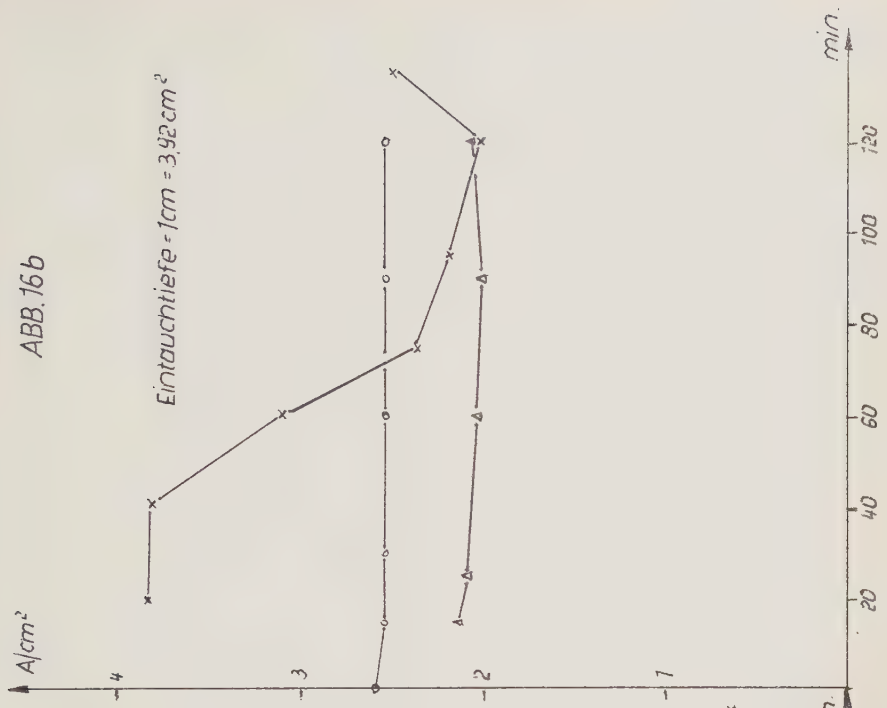


Tabelle 4

Die Werte für die Stromstärken während des Effektes sind in Klammern gesetzt.

Für Cl_2 :

Zeit (min)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes
20	13.0 (7.0)	5.5
40	12.8 (6.2)	5.4
60	9.8 (5.4)	4.15
75	7.4 (4.2)	3.14
90	6.2 (4.0)	2.36
95	5.0 (3.0)	2.12
120	3.8 (2.2)	1.61
135	3.0 (2.0)	1.27
160	4.0 (2.8)	1.69
170	5.8 (4.0)	2.46
205	7.0 (4.0)	2.69

Für Argon:

15	6.2 (3.6)	2.63
30	5.6 (3.0)	2.37
60	5.0 (2.6)	2.12
90	4.6 (2.8)	1.95
120	4.0 (2.6)	1.69
150	3.2 (1.6)	1.36

Für CO_2 :

15	5.4 (3.0)	2.28
30	4.0 (2.0)	1.69
60	3.8 (1.8)	1.61
90	3.6 (1.6)	1.52
120	6.4 (3.5)	2.70

Man erkennt aus dem Diagramm der Abb. 16a u. 16b, dass lediglich das Chlorgas einen gewissen Einfluss auf das Eintreten des Anodeneffektes ausübt, während sich Argon und CO_2 neutral verhalten.

Da es möglich schien, dass beim Anodeneffekt grössere Unterschiede im Gasdruck auftreten, wurde ein Manometer zwischen geschaltet. Leider waren die Druckschwankungen so gering, dass man keine Rückschlüsse auf den Effekt ziehen konnte.

Setzt man einer Schmelze von $\text{KCl}/\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$ Natriumfluorid oder Bleifluorid zu, so sinkt die kritische Stromdichte ab und zwar beim NaF wesentlich stärker als beim Bleifluorid (Abb. 17; 18 u. 19).

Die Wirkung von Oxyden wurde an Bleioxyd (PbO) und SiO_2 geprüft. Während der Einfluss von SiO_2 infolge seiner geringen Löslichkeit nur gering war, setzte PbO die kritische Stromdichte stark herauf. Sie ging aber nach Einleiten von Cl_2 bzw. HCl oder nach kurzer Elektrolyse schnell wieder auf den normalen Wert zurück. Nach Untersuchungen von PROBST (13) soll Zusatz von Kaliumchlorid den Anodeneffekt verhindern bzw. die kritische Stromdichte stark heraufsetzen. Wir haben daher Versuche in Schmelzen von $\text{KCl} + \text{PbCl}_2$ durchgeführt, konnten aber die Ergebnisse von PROBST nicht bestätigen. Unsere Werte der kritischen Stromdichten lagen in der selben Grössenordnung wie bei den NaCl bzw. KCl/NaCl -Schmelzen.

PROBST nimmt als Grund die grosse Sauerstoffempfindlichkeit des Kaliumchlorids an. Er arbeitete in Porzellan- bzw. Eisentiegeln unter Luftzutritt, wir dagegen in spektralreinen Kohletiegeln in Argonatmosphäre.

3.12 Versuche in Supremaxgefässen.

Um einen genauen Einblick in die Vorgänge bei der Entstehung des Anodeneffektes zu erlangen, wurden Versuche in Supremaxgefässen angestellt. Zur Anwendung gelangten Supremax-U-Rohre und -Reagenzgläser. Als Kathode bzw. Anode diente auch hier spektralreine Kohle (RWO); bei Arbeiten im Reagenzglas bestand die Kathode aus einer spektralreinen runden Kohleplatte. Die Kathoden wurden bis in die Schmelze hinein durch ein Al_2O_3 -Rohr geschützt, da sie an der Grenzfläche Schmelze/Luft stark angegriffen wurden; die Anoden dagegen zeigten oberhalb der Schmelze kaum eine Veränderung. Verwendet wurde sowohl Bleichlorid chem. rein als auch Bleichlorid p.a. in verschiedenen Konzentrationen.

Da diese Versuchsanordnungen nicht zylindersymmetrisch sind und daher nicht symmetrisch in bezug auf die Stromlinienverteilung sein können, ist die Errechnung einer Stromdichte physikalisch nicht ganz richtig. Bei grösserer Eintauchtiefe der Anode führen die oberen Teile erheblich weniger Strom als die unteren. Wenn in den folgenden Versuchen trotzdem die Stromdichte errechnet und aufgetragen wird, so geschieht das einmal, um kleinere Zahlen zu erhalten, zum anderen, um einen gewissen Vergleich mit den Werten der vorhergehenden Versuche

ABB. 17a

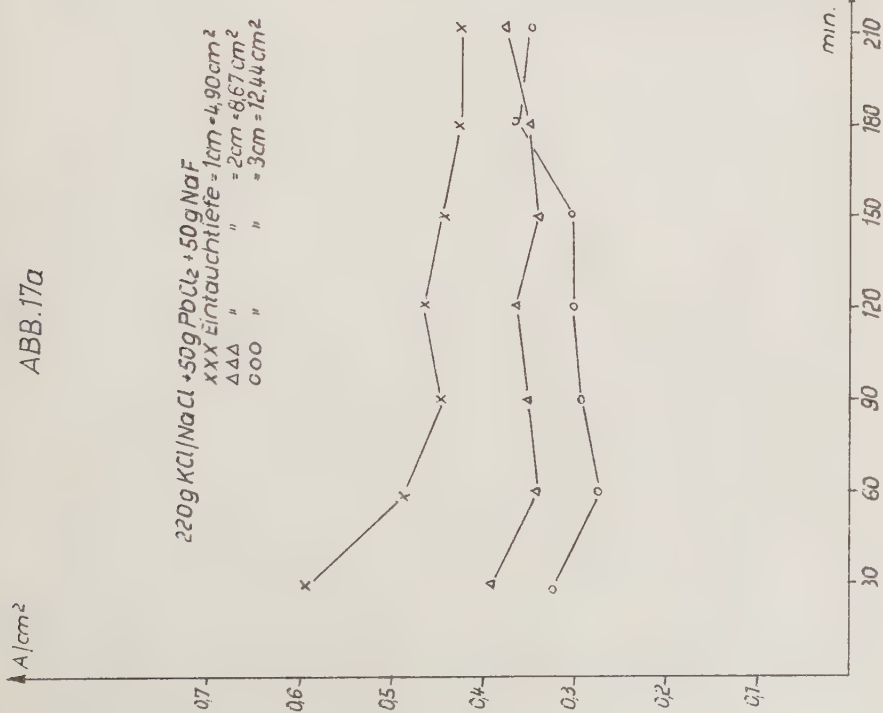


ABB. 17b

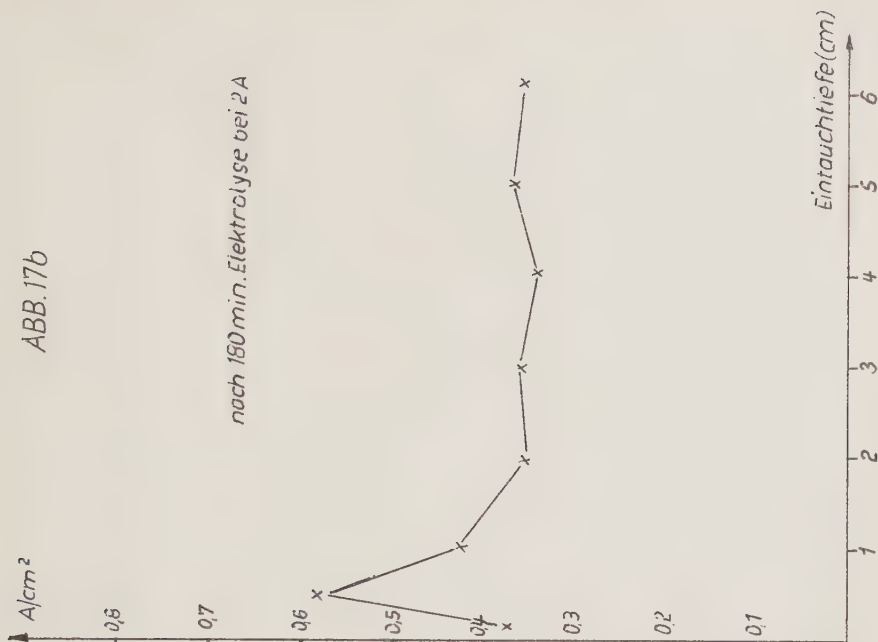


ABB. 18

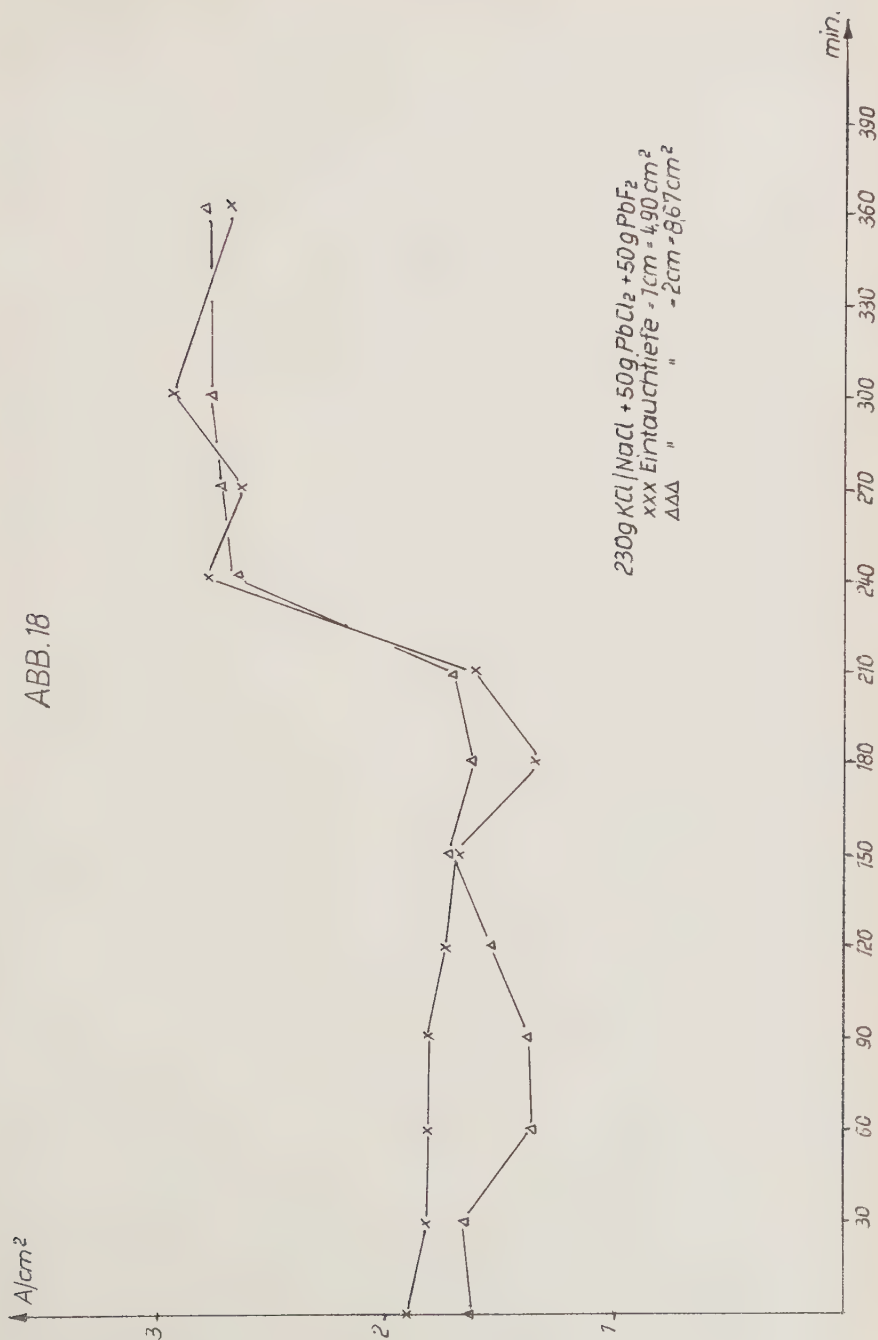
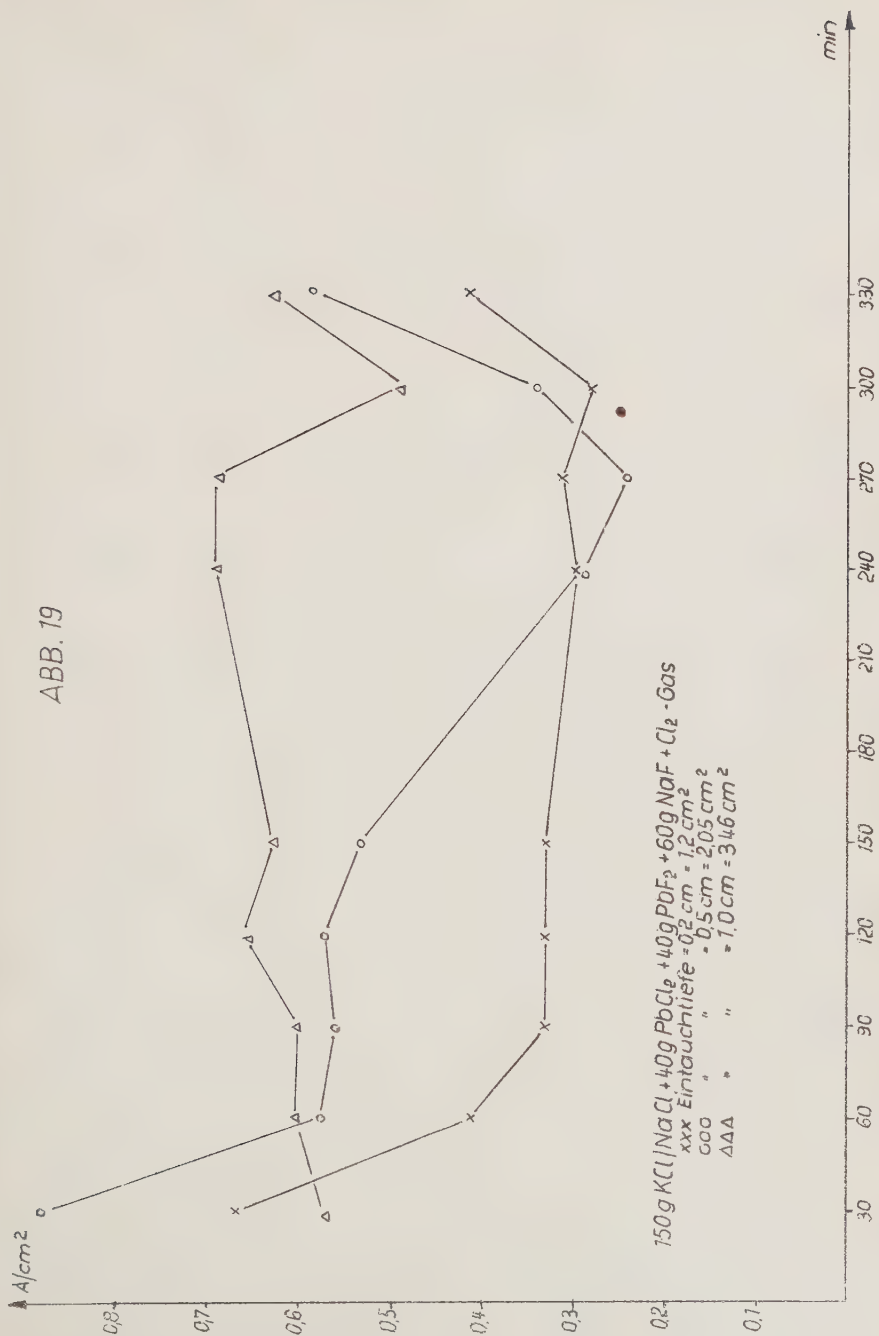


ABB. 19



ziehen zu können. Man muss dabei allerdings immer berücksichtigen, dass die Stromdichte hier eine mehr oder weniger rechnerische Grösse ist.

Die Schmelzen wurden vorher wieder durch Einleiten von Gas oder durch Vor-elektrolyse soweit oxydfrei gemacht, wie es unter den vorliegenden Bedingungen möglich war.

Versuch 3 (Abb. 20a u. 20b)

Schmelze: 160 g KCl/NaCl + 50 g PbCl₂ (rein).

Elektrolytgefäss: Supremax-U-Rohr.

Anode } $\varnothing = 0.6$ cm.
Kathode }

Schmelzhöhe: 10 cm.

Temperatur: 730°C.

Die Messung wurde nach 1 Stunde Elektrolyse bei 2 A durchgeführt.

Tabelle 5.

Die Werte für die Stromstärken während des Effektes sind in Klammern gesetzt.

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
0.5	5.0 (3.0)	4.1	63
1	7.2 (3.7)	3.34	63
2	10.0 (5.2)	2.47	61
3	10.8 (6.0)	1.82	60
4	10.6 (6.2)	1.36	58
5	10.2 (6.7)	1.05	58
6	10.0 (6.6)	0.87	56

Versuch 4 (Abb. 21a u. 21b).

Schmelze: 160 g KCl NaCl + 50 g PbCl₂ (p.a.).

Gefäss:
Elektroden:
Temperatur:
Schmelzhöhe:

} wie Versuch 3.

Die Messung wurde nach einstündiger Elektrolyse bei 2A durchgeführt.

Tabelle 6

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	9.0 (5.4)	4.15	64
2	11.0 (5.9)	2.73	63
3	11.8 (6.2)	1.99	63
4	11.5 (6.6)	1.47	57
5	11.6 (6.7)	1.20	57
6	12.0 (7.6)	1.04	50

Die Werte für die anderen Konzentrationen sind aus den Diagrammen zu entnehmen.

Der Unterschied zwischen den Schmelzen von PbCl_2 (rein) und PbCl_2 (p.a.) ist nicht sehr gross. Die kritischen Stromdichten liegen in der selben Grössenordnung; ein Beweis dafür, dass durch eine Vorelektrolyse der Oxydgehalt der Schmelze sehr schnell absinkt.

Das Arbeiten in Glasgefässen erlaubt direkte Beobachtungen an der Anode durchzuführen, und es wurden zahlreiche photographische Aufnahmen und Filme gemacht und zwar sowohl vor als auch während des Effektes. Die Schwierigkeiten bestanden darin, dass man das Elektrolysegefäss aus dem Schmelzofen herausheben und sehr schnell photographieren musste, da eine rasche Trübung der Schmelze eintrat.

Nebenstehende Photos zeigen den Zustand der Anode vor und während des Effektes (Abb. 22; siehe auch Abb. 7-13).

Im Zuge der Stromdichtesteigerung werden die Gasblasen immer grösser und grösser und nehmen zum Teil recht bizarre Formen an.

Die Haftfestigkeit der Blasen an der Anode ist häufig so stark, dass man sie mechanisch sehr schwer von der Elektrode entfernen kann. Es sieht so aus, als würden sich die Blasen in einem zähen Brei bewegen; dabei tritt aber beim Anodeneffekt eine starke Erhitzung auf, wodurch die Schmelze noch dünnflüssiger wird.

Als weiteren Beweis für dieses starke Haften der Gasblasen führten wir Versuche mit rotierender Anode durch. Während bei Vorversuchen in wässrigen Lösungen die Blasen schon bei relativ geringer Umdrehungsgeschwindigkeit von der Elektrode weggeschleudert wurden, blieben sie in den Schmelzen fest haften. Die Werte der kritischen Stromdichte lagen in der selben Grössenordnung wie bei den Versuchen mit ruhender Anode.

ABB. 20a

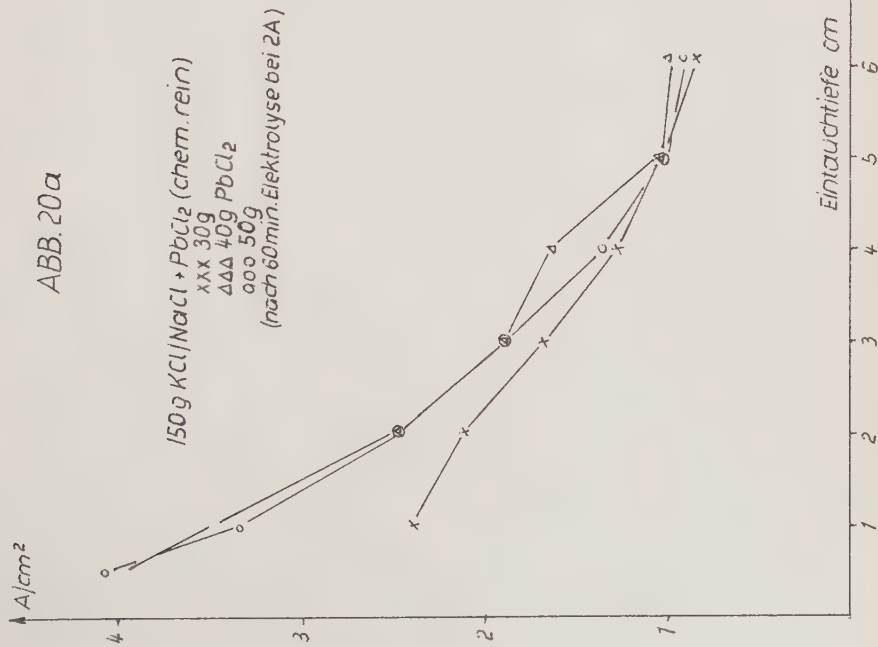


ABB. 20b

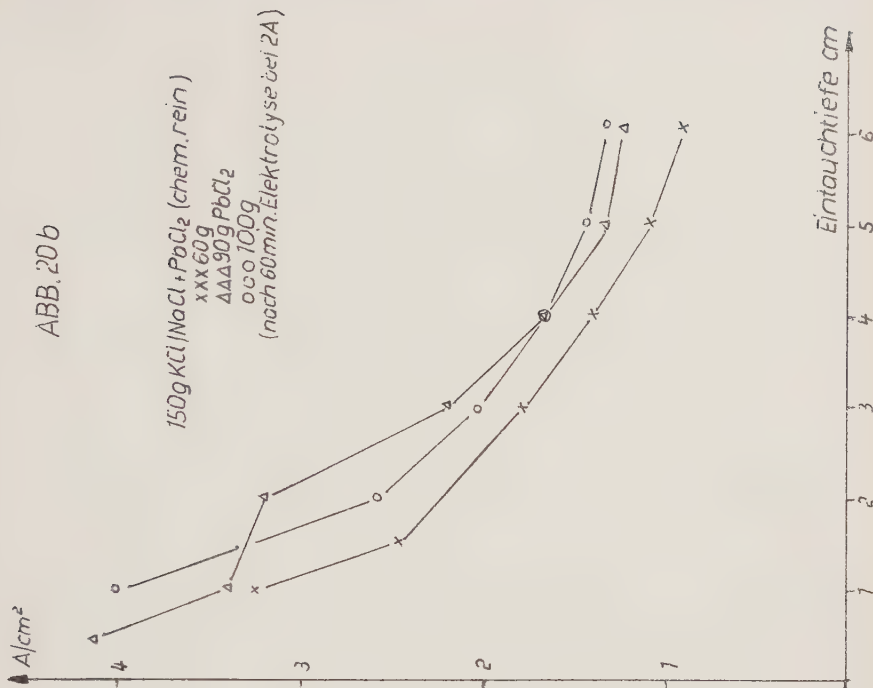


ABB. 21a

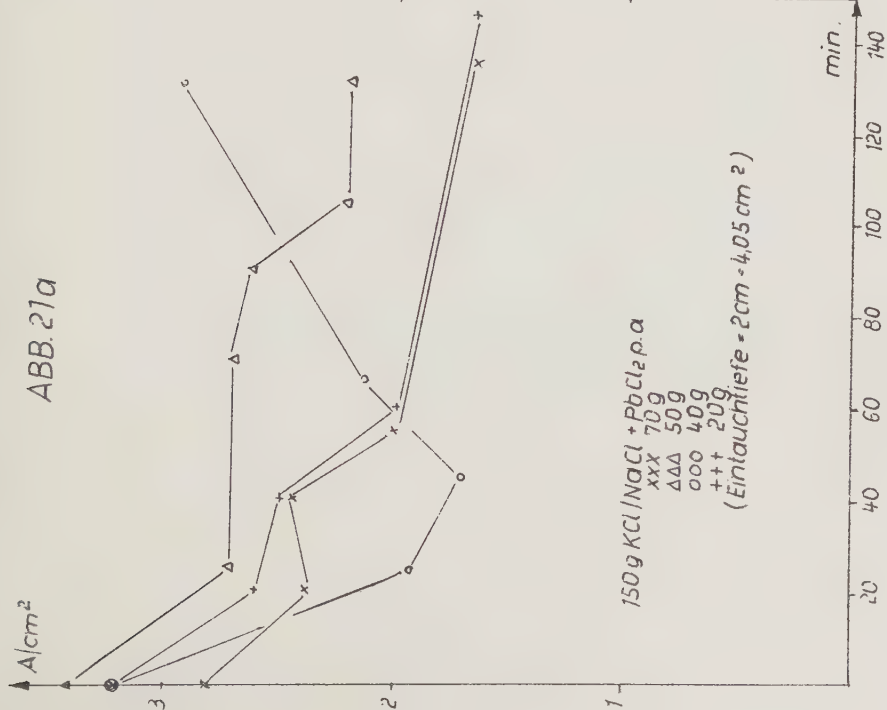


ABB. 21b

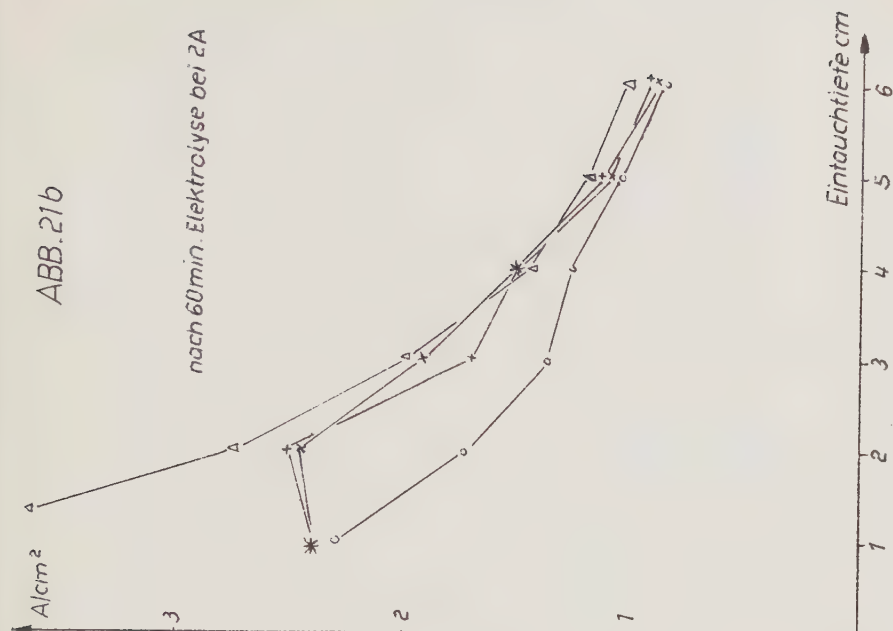




Abb. 22: Anode vor und während des Anodeneffektes
(Ausschnitt aus einem 16 mm Film (Filmgeschwindigkeit: 64 Bilder/sec))

Ob man die Elektrode schon vor Eintreten des Anodeneffektes oder erst während des Effektes rotieren liess, die Wirkung war die gleiche. Nur bei sehr hohen Umdrehungsgeschwindigkeiten traten zuweilen Schwankungen im Effekt auf; das gleichmässige Leuchten des normalen Anodeneffektes ging in ein Flackern über.

Beim Eintreten des Anodeneffektes ist die Anode von einem dünnen leuchtenden Gasfilm überzogen, der gelegentlich von kleinen Blasen durchbrochen wird.

Rein phänomenologisch kann man den Anodeneffekt so charakterisieren, dass bei geringer Eintauchtiefe eine Gashaut, bei grösserer Eintauchtiefe ein mit kleinen Gasblasen durchsetzter Gasfilm fest auf der Elektrodenoberfläche haftet.

Taucht man die Anode — unter gleichzeitigem langsamen Einleiten von Cl_2 - bzw. HCl -Gas nur einige Millimeter in die Schmelze ein, so wird der Effekt schon bei sehr kleinen Stromdichten erhalten. Das liegt aber daran, dass sich an der Unterseite der Anode von vornherein eine Gasblase befindet, die diesen Teil der Elektrode schon vor Einsetzen des Anodeneffektes für den Strom sperrt. Dadurch wird die "aktive" Oberfläche natürlich viel kleiner und man bekommt doch wieder relativ hohe Werte der kritischen Stromdichte. Bei zu geringer Eintauchtiefe wird daher ein unzutreffendes Bild über die Entstehung des Anodeneffektes erhalten. Vom eigentlichen Anodeneffekt, der ein ruhiges, gleichmässiges Leuchten verursacht, unterscheidet sich diese Erscheinung dadurch, dass es ein blendendes, lichtbogenähnliches Licht gibt.

Auch bei Arbeiten in Glasgefässen ist der Umschlag von normaler Elektrolyse zum Anodeneffekt nicht umkehrbar. Erst bei ganz geringer Stromstärke tritt der Normalzustand wieder ein. Bei Verminderung des Stromes während des Effektes wird der Lichtsaum an der Anode immer kleiner und zieht sich langsam zum unteren Rand zurück. Er ist in diesem Zustand nicht mehr stabil und setzt des öfteren aus. Schon durch geringe Erschütterungen kann er zum Verschwinden gebracht werden.

Zur Prüfung des Einflusses von Fremdelektrolyten wurden die Substanzen in verschiedenen Mengen zugesetzt und nach etwa 5-20 Minuten der Anodeneffekt erzeugt. In Abb. 23 sind die Werte für das Einleiten von Cl_2 ; Argon und CO_2 aufgezeichnet. Versuche, die unter Durchleiten von Luft durchgeführt wurden, lieferten kritische Stromdichten, welche in der gleichen Grössenordnung lagen, wie bei den anderen Gasen.

Bleifluorid und Natriumfluorid wurden in Mengen von 1% bis 7.5% (bezogen auf PbCl_2) zugesetzt. Um Störungen durch etwa entstehendes SiF_4 auszuschliessen, wurde bald nach Zugabe der Substanzen gemessen.

Versuch 5 (Abb. 24a).

Schmelze: 150 g KCl/NaCl + 50 g PbCl_2 (rein) + 2 g PbF_2 .

Gefäß:
Elektroden:
Temperatur:

} wie Versuch 3.

Der Zusatz von PbF_2 erfolgte nach 1 Stunde Elektrolyse bei 2 A.

Tabelle 7

Die Werte für die Stromstärken während des Effektes sind wieder in Klammern gesetzt.

Vor Zugabe des PbF_2 :

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	7.0 (3.9)		
2	10.6 (5.9)		
3	12.0 (6.4)		
4	12.2 (7.0)		
5	12.4 (7.6)		
6	11.0 (8.6)		

Nach Zugabe von PbF_2 :

1	6.0 (3.9)	2.77	62
2	9.0 (5.7)	2.23	64
3	10.2 (5.8)	1.72	62
4	11.8 (6.6)	1.51	60
5	12.2 (7.0)	1.26	58
6	10.9 (7.6)	0.95	56

Versuch 6 (Abb. 25a u. 25b).

Schmelze: 150 g KCl/NaCl + 50 g PbCl_2 (rein) + 2g NaF .

Gefäß:
Temperatur:
Elektroden:

} wie Versuch 3.

Der Zusatz von Natriumfluorid erfolgte nach 1 Stunde Elektrolyse bei 2 A.

ABB. 23

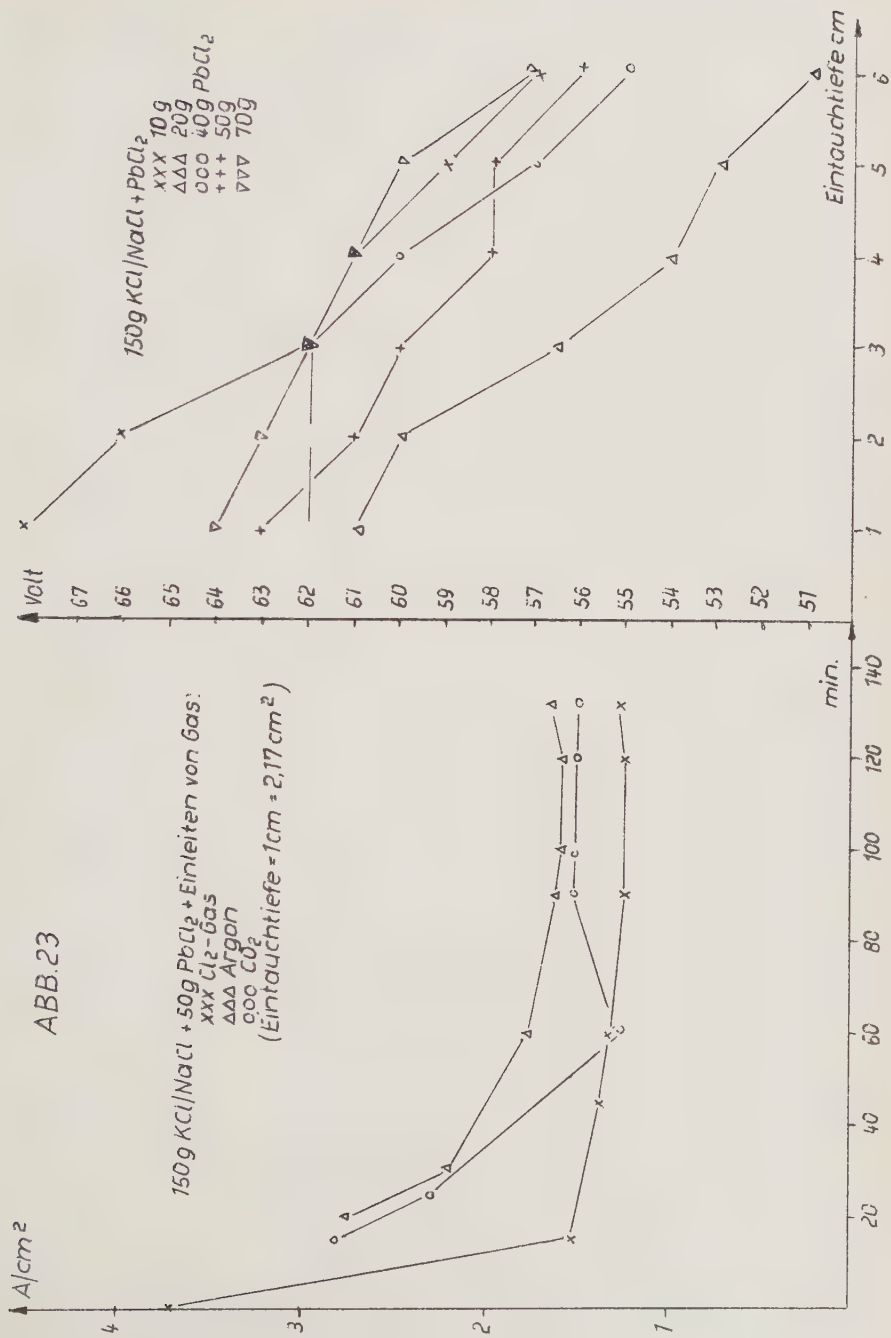


ABB. 24 a

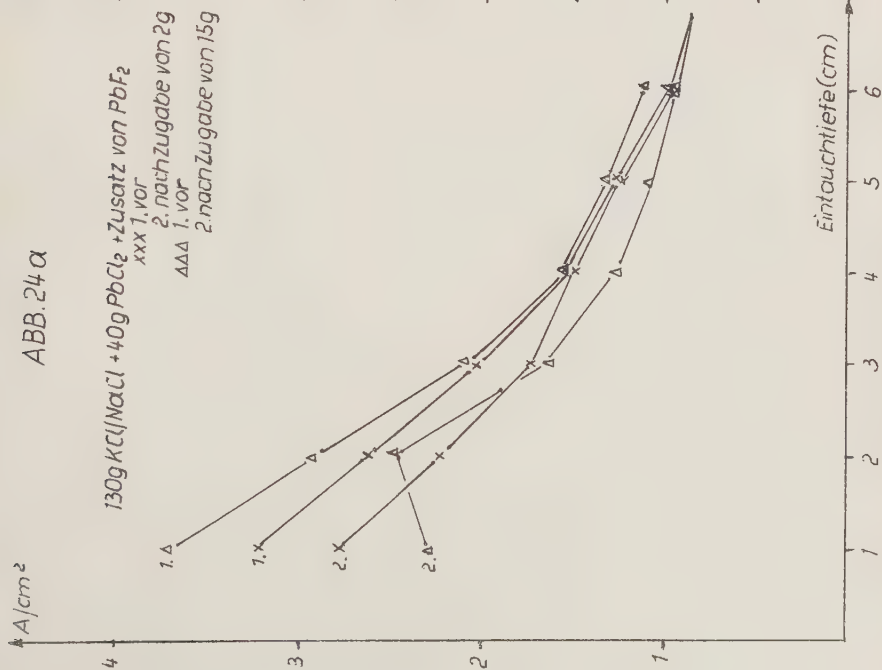
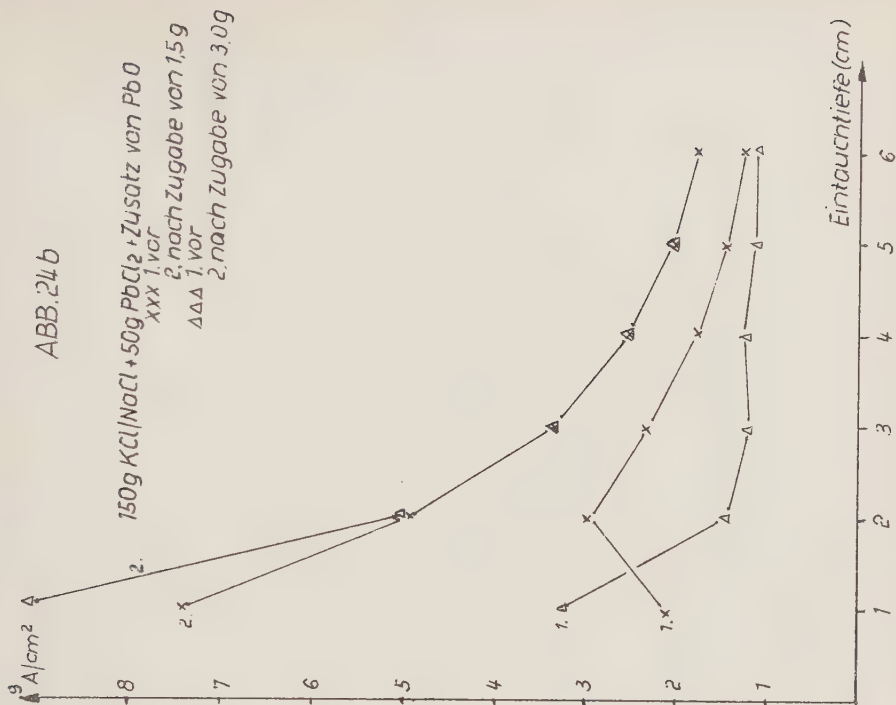
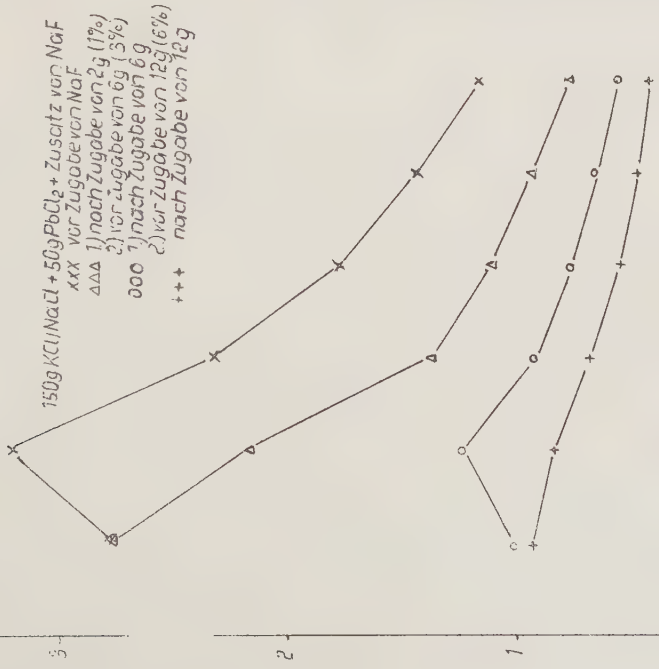


ABB. 24 b



A/cm^2

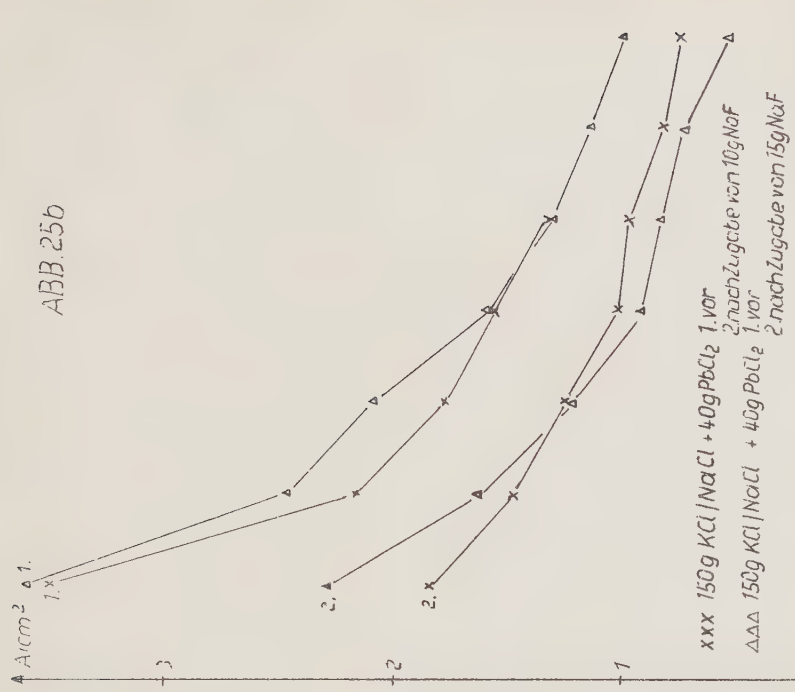
ABB 25a



Eintauchtiefe (cm)

A/cm^2

ABB. 25b



Eintauchtiefe (cm)

Vor der Zugabe von Natriumfluorid:

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes
1	6.0 (4.4)
2	13.0 (6.9)
3	13.8 (8.0)
4	14.0 (8.0)
5	14.0 (9.2)
6	13.6 (9.0)

Nach der Zugabe von Natriumfluorid:

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
1	6.0 (3.6)	2.78	60
2	8.8 (4.6)	2.18	60
3	8.2 (5.2)	1.38	58
4	8.8 (5.4)	1.12	56
5	9.2 (6.2)	0.94	52
6	9.0 (6.2)	0.79	48

Wie wir schon bei den Versuchen im Kohletiegel festgestellt hatten, setzt Natriumfluorid die kritische Stromdichte stärker herab als Bleifluorid.

Nach Zugabe von Natriumfluorid trat der Anodeneffekt in etwas eigentümlicher Art auf. Zuerst erschien er bei niederen Stromdichten schwankend in streifenartiger Form und an einzelnen Punkten; erst bei weiterer Erhöhung der Stromstärke um etwa 5-6 A kam er auf der ganzen Oberfläche. Da diese Erscheinung nach längerer Elektrolyse verschwand und der normale Effekt wieder auftrat, ist anzunehmen, dass sich noch nicht alles Natriumfluorid gelöst und sich daher auf die Anode gesetzt hatte.

Bei Bleifluorid stellte sich sofort der normale Anodeneffekt ein.

Um die Empfindlichkeit der Schmelze gegenüber Oxyden zu untersuchen, wurde Bleioxyd in Mengen von 0.75% bis 3.0% (bezogen auf den PbCl₂-Gehalt) zugegeben und nach 20 Minuten auf Entstehung des Anodeneffekts geprüft.

Versuch 7 (Abb. 24b).

Schmelze: 150 KCl/NaCl + 50 g PbCl₂ (rein) + 1.5 g PbO.

Gefäß:	} Wie Versuch 3.
Elektroden:	
Temperatur:	

Der Zusatz von PbO erfolgte 1 Stunde nach Beginn der Elektrolyse bei 2 A.

Tabelle 9

Vor Zugabe des PbO:

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes
1	4.6 (3.2)
2	12.0 (6.4)
3	13.6 (7.2)
4	14.0 (7.8)
5	14.4 (8.6)
6	14.8 (8.8)

Nach der Zugabe von PbO:

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
1	16.0 (8.2)	7.4	74
2	20.0 (9.8)	4.94	72
3	20.0 (10)	3.37	69
4	20.0 (10)	2.55	68
5	20.0 (10)	2.07	64
6	20.0 (10.6)	1.74	72

Der Anodeneffekt konnte erst nach kurzer Dauerelektrolyse (ca. 1-2 Minuten) bei 20 A erzwungen werden. Die Stromstärke fiel dabei am Anfang auf ca. 18 A, ohne dass die Anode aufleuchtete. Nach kurzer Zeit ging sie dann auf 10 A zurück, und erst jetzt erschien der eigentliche Effekt. Der Abfall der Stromstärke von 20 auf 18 A hängt wahrscheinlich mit der Ausbildung der Gashaut auf der Anodenoberfläche zusammen.

Nach Zusatz von 4.5 g PbO stieg — bei normaler Elektrolyse (2 A) — die Spannung plötzlich von ca. 10 V auf 40 V, ohne dass ein Anoden-effektes vorhanden war. Dieser erschien erst bei höherer Stromdichte unter weite-rem Steigen der Spannung.

Die kritische Stromdichte stieg ungefähr proportional mit dem Oxydgehalt an. Schon nach etwa 45 Minuten Elektrolyse bei 2 A war die kritische Stromdichte wieder auf den Normalwert gesunken; ein Zeichen, dass das Bleioxyd verhältnis-mässig schnell zersetzt wird.

Versuche in Supremax-Reagenzgläsern lieferten bei Mischungen von KCl/NaCl und Bleichlorid grössenordnungsmässig die gleichen Werte der kritischen Strom-dichten wie in den U-Rohren. Bei Bleichlorid — ohne Zusatz von Alkalichloriden — war der Anodeneffekt nur bei einer Eintauchtiefe von etwa 1 cm und nur bei hoher Stromdichte (ca. 10 A/cm^2) zu erzwingen. Längere Elektrolyse führte nicht zu einer Erniedrigung der kritischen Stromstärken. Da wir diese Ergebnisse auf eine Störung durch gelöstes Blei zurückführten, leiteten wir etwa 1-2 cm oberhalb der Kathode (runde Kohleplatte mit einem Durchmesser von ca. 4 cm) und durch die Anode HCl ein. Die kritischen Stromdichten fielen zwar am Anfang ab (ca. 4 A/cm^2), nahmen aber — besonders bei stärkerem Einleiten von HCl — wieder die Werte der normalen Elektrolyse an.

3.2 Elektrolysen von Bleifluorid.

3.21 Schmelzen von KCl + PbF₂.

Es wurde nicht wie bisher in Schmelzen von KCl/NaCl sondern in KCl gear-beitet, um noch einmal den Einfluss des Kaliumchlorids auf die Entstehung des Anodeneffektes zu prüfen. Durch mehrmaliges Abrauchen mit HF drückten wir den Oxydgehalt des Bleifluorids soweit wie möglich; ausserdem wurde die Schmelze einer längeren Vorelektrolyse unterworfen.

Versuch 8 (Abb. 26a u. 26b).

Schmelze: 200 g KCl + 50 g PbF₂.

Gefäss: spektralreiner Kohletiegel (innerer Ø = 4.5 cm).

Anode: Graphitstab (R.W.O.) (Ø = 0.6 cm).

Temperatur: 800°C.

Die Messung erfolgte nach 1 Stunde Elektrolyse bei 2 A. Es wurde in Argonatmo-sphäre gearbeitet.

Tabelle 10

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	2.8 (1.7)	1.30	52
2	5.05 (3.0)	1.25	56
3	7.4 (4.2)	1.25	56
4	9.8 (5.6)	1.27	54
5	12.8 (7.2)	1.32	54
6	15.0 (8.5)	1.30	54

Das Absinken der kritischen Stromdichten mit der Elektrolysedauer entspricht den vorhergehenden Versuchen. Bemerkenswert ist, wie Abb. 26b zeigt, dass mit steigender Eintauchtiefe der Anode die kritischen Stromdichten nicht — wie bisher — abnehmen, sondern konstant bleiben bzw. leicht ansteigen. Eine stark effektmindernde Wirkung des KCl konnte auch in diesen Versuchen nicht festgestellt werden.

3.22 Schmelzen von Alkalifluoriden mit PbF₂.

Bei diesen Versuchen wurden Schmelzen von LiF; NaF; LiF/NaF mit Bleifluorid benutzt. Kaliumfluorid kam wegen seiner starken hygroskopischen Eigenschaft nicht zur Anwendung. Das Bleifluorid wurde wieder zuvor mit HF abgeraucht.

Versuch 9 (Abb. 27a und 27b).

Schmelze: 150 g LiF + 40 g PbF₂.

Gefäß: Kohletiegel (innerer Ø = 4.5 cm).

Anode: Kohlestab (R.W.O.) (Ø = 0.6 cm).

Temperatur: 940°C.

Schmelzhöhe: 5.5 cm.

Messung erfolgte nach einstündiger Elektrolyse bei 1 A. Es wurde in Argon-atmosphäre gearbeitet.

ABB. 26a

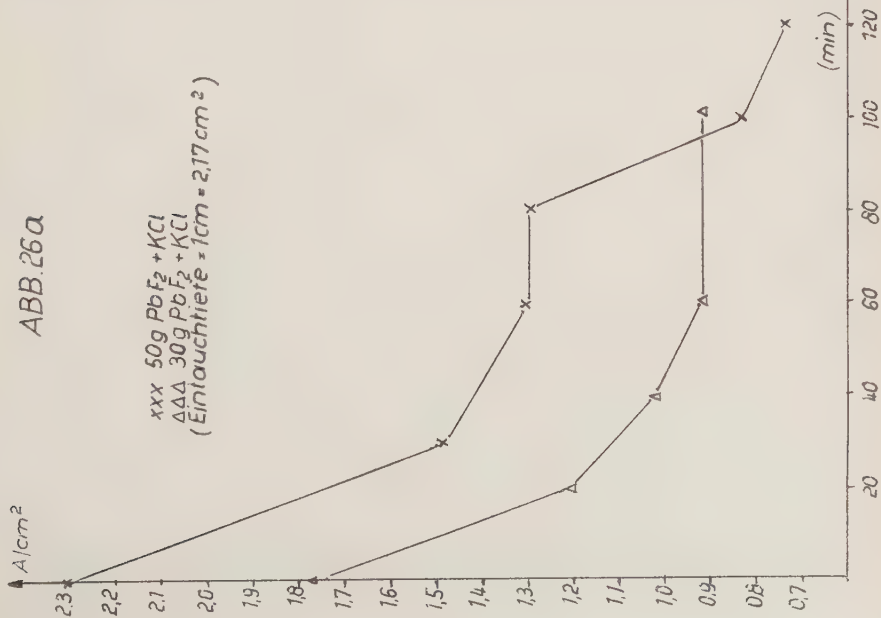
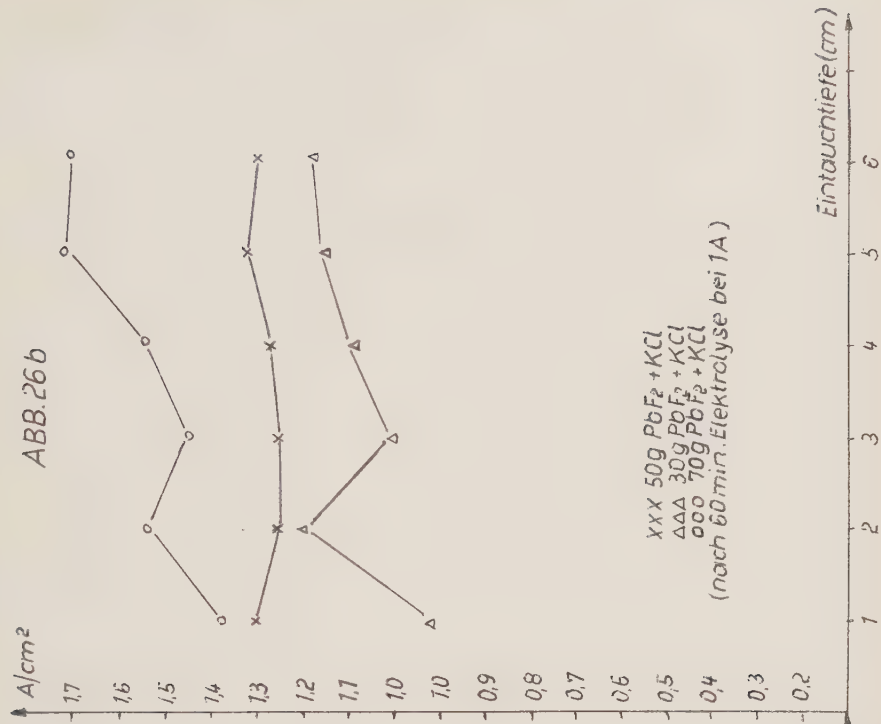
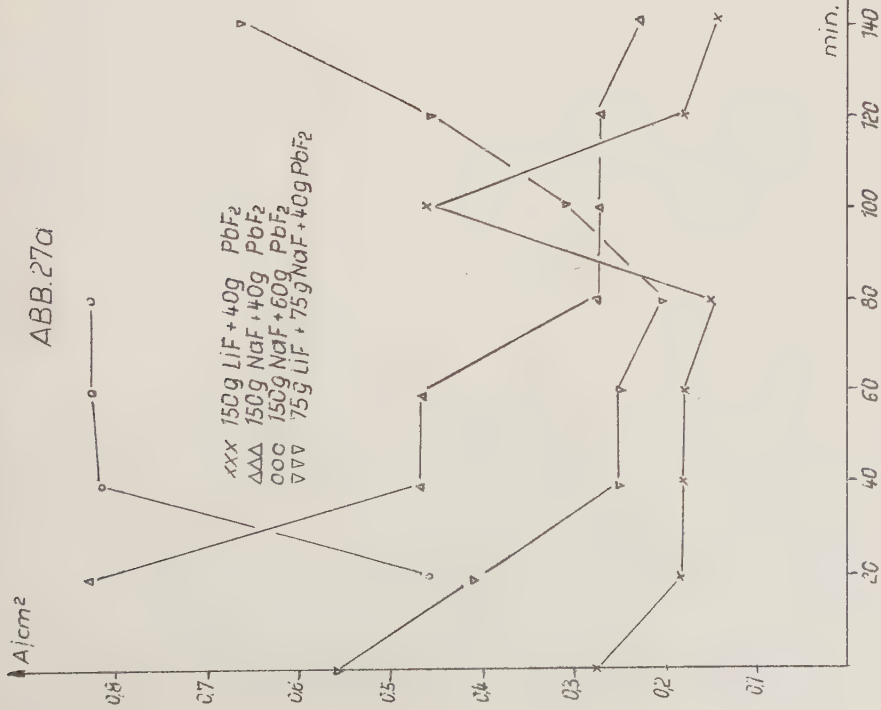


ABB. 26b



A/cm^2



A/cm^2

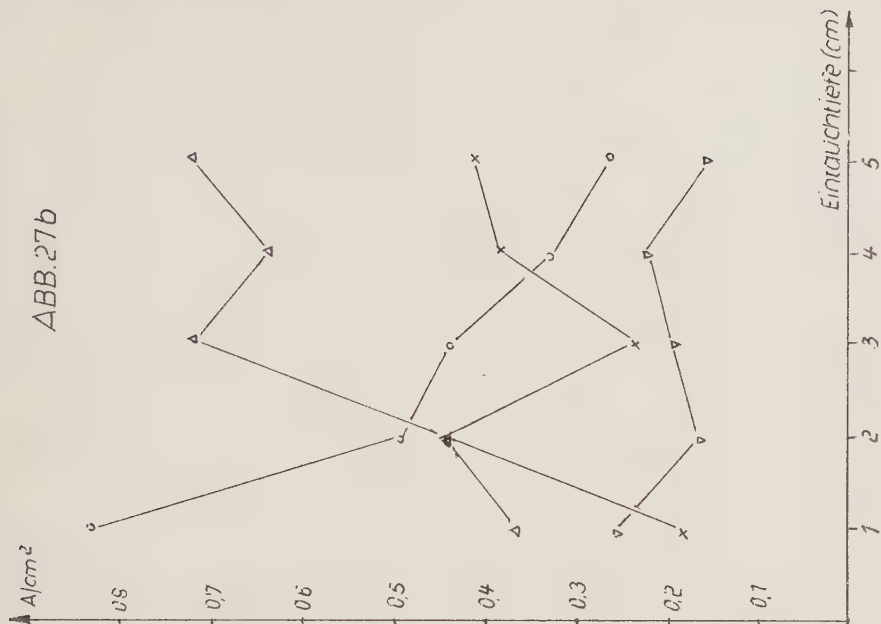


Tabelle 11

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	0.4 (0.2)	0.185	55
2	1.8 (1.2)	0.445	54
3	1.4 (1.2)	0.236	40
4	3.0 (2.2)	0.384	40
5	4.0 (3.0)	0.412	40

Versuch 10 (Abb. 27a u. 27b).

Schmelze: 150 g NaF + 40 g PbF₂.

Gefäß:
Anode:
Temperatur:

} wie Versuch 9.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Die Messung wurde durchgeführt nach einstündiger Elektrolyse bei 2 A.

Tabelle 12

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	0.8 (0.6)	0.37	52
2	1.8 (1.3)	0.445	50
3	4.2 (3.0)	0.72	44
4	5.0 (4.0)	0.64	40
5	7.0 (5.2)	0.72	38

Auch bei diesen Versuchen fiel die Stromdichte mit wachsender Eintauchtiefe nicht ab, sondern stieg sogar leicht an. Elektrolysierte man bei Stromstärken, die unterhalb der kritischen Werte (etwa 1-2 A niedriger) lagen, so trat auch hier der Anodeneffekt auf.

Bei Verwendung von Schweisskohlen (Conradty 4204; $\varnothing$ = 0.8 cm) lagen die kritischen Werte des Effektes anfangs etwas höher, glichen sich aber nach einiger Zeit den Werten der spektralreinen Anoden an.

3.3 Elektrolysen von Silberhalogeniden.

3.31 Silberchlorid + KCl/NaCl.

Es wurde Silberchlorid der Fa. Degussa verwendet. Etwa vorhandenes Silberoxyd störte bei der Temperatur der Schmelzen nicht, da das Oxyd schon bei 184°C beginnt, sich zu zersetzen. Hinderlich ist nur die Ausbildung von Silberdentriden während der Elektrolyse, da sie die Stromlinienverteilung ändern. Man muss sie daher von Zeit zu Zeit entfernen.

Versuch 11 (Abb. 28a u. 28b).

Schmelze: 150 g KCl/NaCl + 40 g AgCl.

Gefäss: Supremax-U-Rohr.

Elektroden: Graphitstab (R.W.O. $\varnothing = 0.6$ cm).

Temperatur: 700°C.

Schmelzhöhe: 10.0 cm.

Die Messung erfolgte nach einstündiger Elektrolyse bei 1 A.

Tabelle 13

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	9.8 (5.0)	4.53	60
2	12.0 (6.0)	2.97	60
3	13.8 (7.0)	2.33	59
4	13.6 (7.6)	1.74	57
5	13.6 (7.9)	1.40	52

Das Silberchlorid glich in seinem Verhalten beim Anodeneffekt dem Bleichlorid. Zusatz von Silberoxyd setzte zwar die kritische Stromdichte herauf, aber schon nach kurzer Zeit waren die Werte der normalen Elektrolyse wieder erreicht.

3.32 Silberfluorid und Natriumchlorid.

Das Silberfluorid wurde durch mehrmaliges Abbrauchen von Silberoxyd mit HF in Teflongefässen dargestellt. Bei einigen Versuchen wurde der Schmelze KHF₂ zugesetzt, um noch etwaige Reste von Oxyd zu beseitigen. Dabei zeigte sich, dass erst bei Zugabe grösserer Mengen von KHF₂ (ca. 30 g) die kritische Stromdichte

ABB. 28a

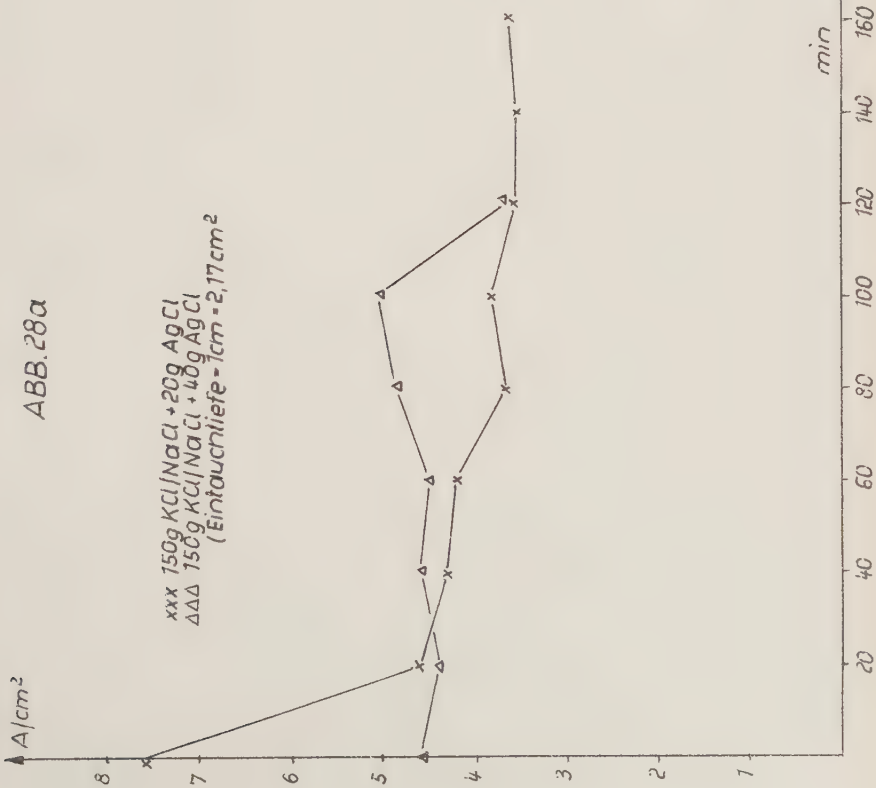
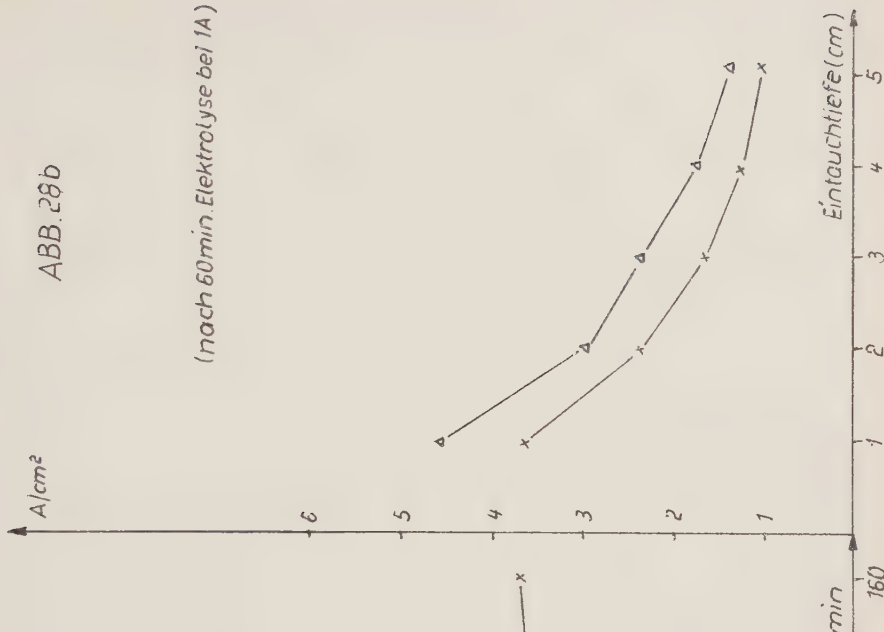
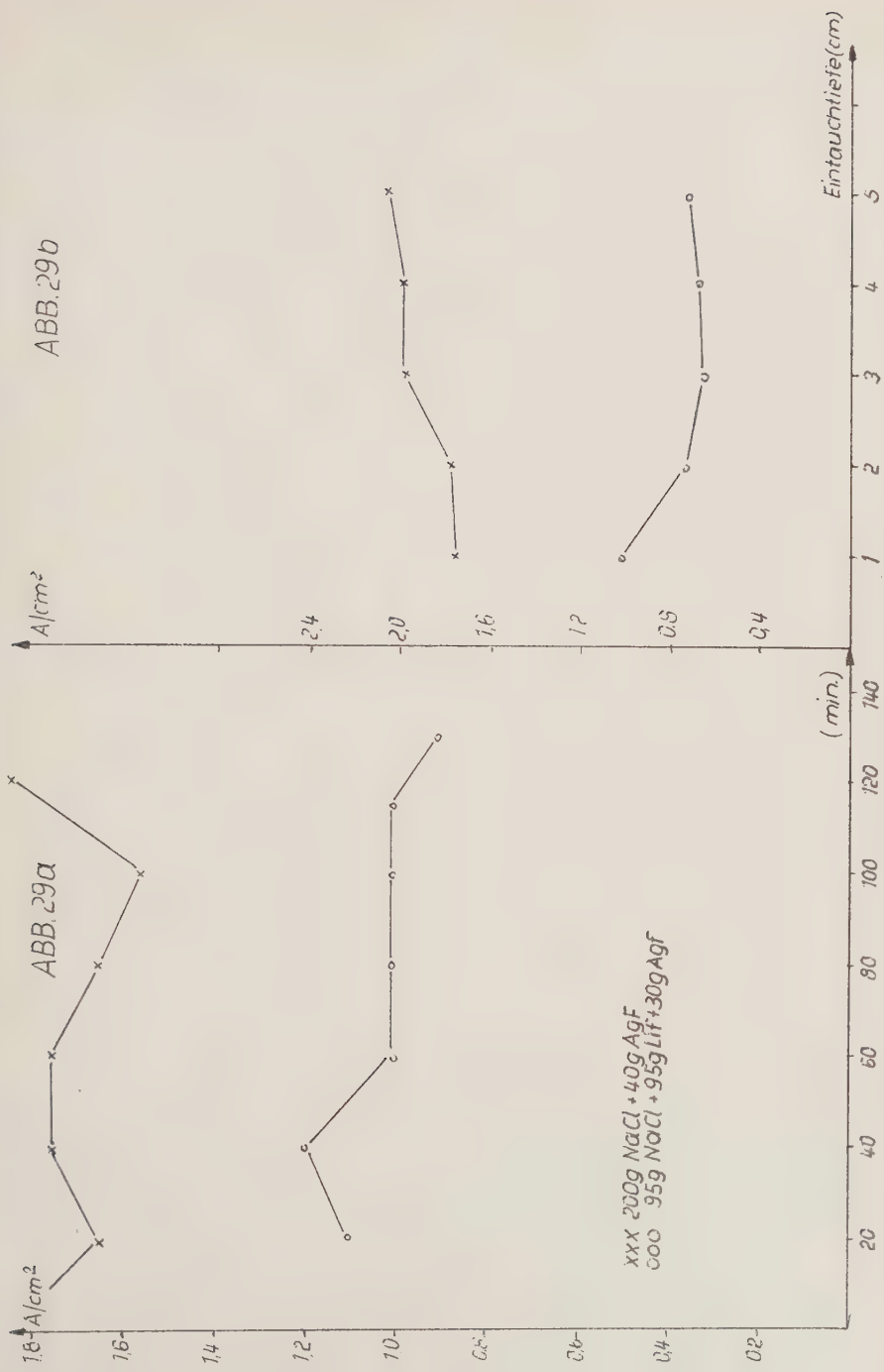


ABB. 28b

(nach 60min. Elektrolyse bei 1A)





in nennenswertem Masse herabgesetzt wurde. Hierbei dürfte es sich aber wohl um den Einfluss von HF handeln und nicht darum, dass erst bei dieser Menge von KHF_2 die letzten Oxydspuren beseitigt wurden. Verminderte man in den Schmelzen mit KHF_2 -Zusatz die Stromstärke während des Effektes, so fiel die Spannung nicht auf den Normalwert von 5-8 Volt ab, sondern blieb bei 20-25 Volt stehen. Schaltete man in diesem Stadium den Strom ab und sofort wieder ein, so erschien der Effekt schon bei äusserst niedrigen Stromdichten; ein Zeichen, dass die Anode noch von einer Gashaut umgeben war. Es scheint überhaupt eine Eigenschaft der Fluoridschmelzen zu sein, die Gashaut sehr lange stabil zu halten, denn besonders bei den reinen Fluoridschmelzen in den späteren Versuchen trat diese Erscheinung auf.

Versuch 12 (Abb. 29a u. 29b.)

Schmelze: 200 g NaCl + 40 g AgF.

Gefäss: spektralreiner Kohletiegel (R.W.O. $\varnothing = 4.5$ cm).

Anode: Graphit (R.W.O. $\varnothing = 0.6$ cm).

Temperatur: 900°C .

Schmelzhöhe: 9 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Die Messung erfolgte nach einstündiger Elektrolyse bei 1 A.

Tabelle 14

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	3.8 (2.4)	1.76	50
2	7.6 (4.2)	1.78	52
3	11.8 (6.4)	1.99	54
4	15.0 (7.4)	1.92	56
5	20.0 (10.5)	2.06	56

Es fiel auf, dass man bei Verwendung einer ungebrauchten Anode den Anodeneffekt erst bei einer 5-10fach höheren Stromdichte erhielt als bei Anoden, an denen man schon einmal den Effekt erzeugt hatte. Die kritische Stromdichte sinkt auch bei diesem Versuch mit steigender Eintauchtiefe nicht ab, sondern sogar leicht an.

3.33 Silberfluoride und Alkalifluoride.

Es wurde in Mischungen von LiF, NaF, NaF/LiF und Silberfluorid gearbeitet. Da das Silberfluorid nur sehr schwer wasserfrei zu erhalten war und immer noch merkliche Spuren Wasser enthielt, wurde anstatt CF_4 , das man bei der Elektrolyse reiner Fluoride erwarten sollte, CO_2 bzw. COF_2 abgeschieden.

Die Messung der Polarisierungsspannung ergab Werte, die zwischen 0 Volt und 0.5 Volt schwanken.

Versuch 13 (Abb. 30a u. 30b).

Schmelze: 150 g LiF + 30 g AgF.

Gefäß: spektralreiner Kohletiegel ($\varnothing = 4.5$ cm).

Anode: Graphit (R.W.O. $\varnothing = 0.6$ cm).

Temperatur: 950°C .

Schmelzhöhe 6 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Die Messung erfolgte nach zweistündiger Elektrolyse bei 1 A.

Tabelle 15

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	0.5 (0.3)	0.231	46
2	0.6 (0.4)	0.148	44
3	0.8 (0.5)	0.135	42
4	0.8 (0.6)	0.102	40
5	1.0 (0.8)	0.103	40

Versuch 14 (Abb. 30a u. 30b).

Schmelze: 150 g NaF + 30 g AgF.

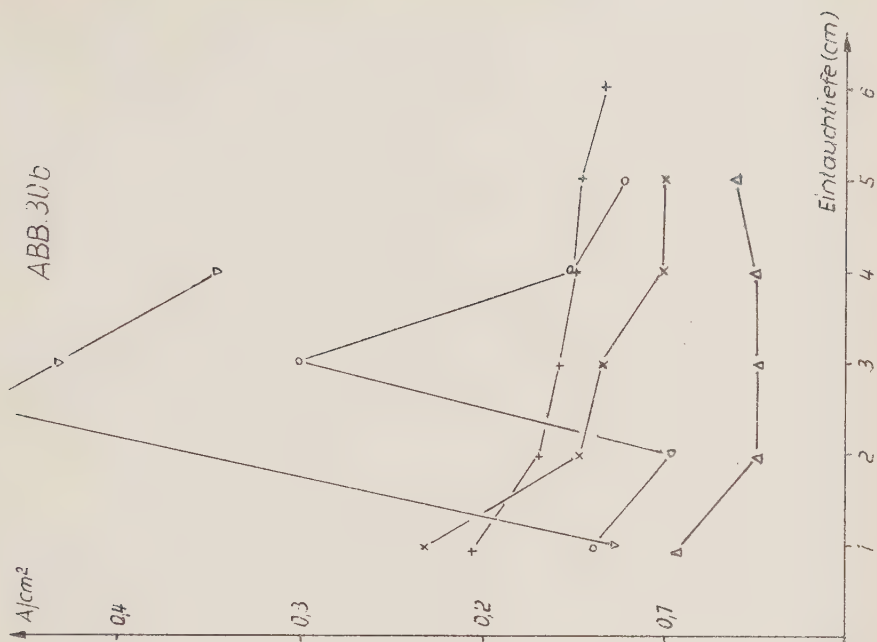
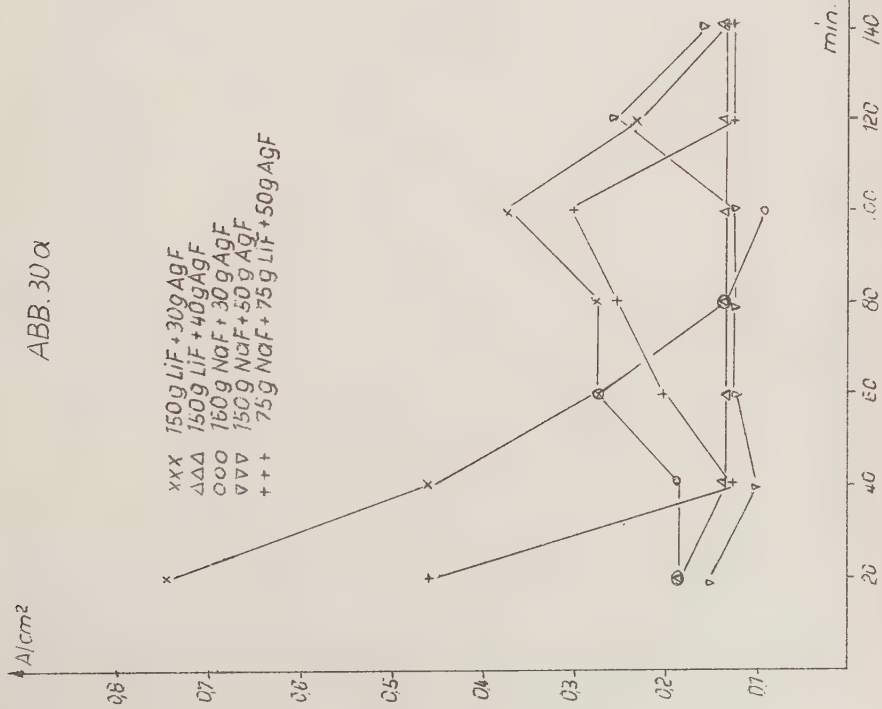
Gefäß: }
Anode: } wie in Versuch 13

Temperatur: 1000°C .

Schmelzhöhe: 6 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Die Messung erfolgte nach einstündiger Elektrolyse bei 0.5-1 A.

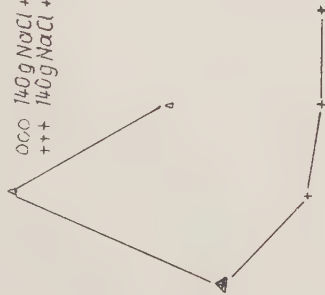


A/cm²

ABB. 31a

xxx Kryolith (mit HF abgeraucht)
 ΔΔΔ Kryolith (chem. rein)

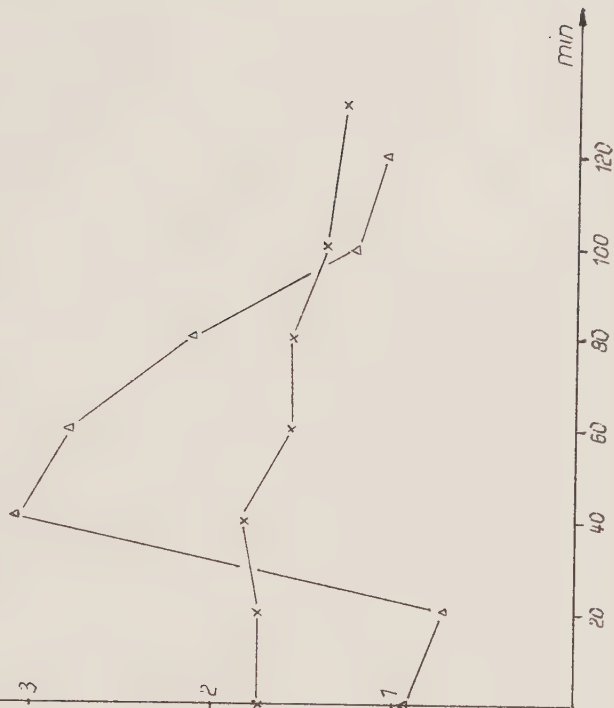
ooo 140g NaCl + 70g Kryolith (m. HF abger.)
 +++ 140g NaCl + 70g Kryolith (chem. rein)



A/cm²

ABB. 31b

xxx 140g NaCl + 70g Kryolith (mit HF abgeraucht)
 ΔΔΔ 140g NaCl + 70g Kryolith (chem. rein)



Einlauftiefe (cm)

min

Tabelle 16

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
1	0.3 (0.2)	0.139	40
2	0.4 (0.2)	0.099	40
3	1.8 (1.2)	0.303	40
4	1.2 (0.9)	0.153	40
5	1.2 (0.9)	0.124	40

3.4 Elektrolysen von Doppelfluoriden.

3.41 Kryolith.

Da das käufliche Kryolith noch merkliche Mengen Oxyd enthielt, wurde es mehrere Male mit HF abgeraucht. In den beiden folgenden Versuchen seien die Ergebnisse der Elektrolysen von Kryolith (rein) und Kryolith (mit HF abgeraucht) gegenübergestellt.

Versuch 15 (Abb. 31a).

Schmelze: 230 g Kryolith (rein).

Gefäß: Kohletiegel ($\varnothing$ = 4.5 cm).

Anode: Graphit (R.W.O. $\varnothing$ = 0.6 cm).

Temperatur: 1100°C.

Schmelzhöhe: 5 cm.

Die Messung erfolgte nach einstündiger Elektrolyse bei 2 A.

Es wurde unter Argonatmosphäre gearbeitet.

Tabelle 17

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
1	6.0 (2.0)	2.77	76
2	16.0 (4.7)	3.95	80
3	18.4 (6.0)	3.10	76

Versuch 16 (Abb. 31a)

Schmelze: 240 g Kryolith (mit HF abgeraucht).

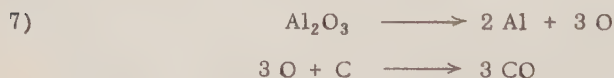
Gefäß:	}	wie in Versuch 15
Anode:		
Temperatur:		
Schmelzhöhe:		
Elektrolysedauer:		

Tabelle 18

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte(A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung(V) während d. Anodeneffektes
1	0.6 (0.4)	0.277	40
2	1.0 (0.8)	0.247	42
3	1.8 (1.6)	0.304	38
4	2.0 (1.8)	0.255	38
5	2.8 (2.2)	0.29	36

Es trat — besonders bei Versuch 15 — ein starker Abbrand der Anoden auf, so dass sie von Zeit zu Zeit erneuert werden mussten. Wie die Messergebnisse zeigen, liegen die kritischen Stromdichten bei der Elektrolyse von reinem Kryolith höher als die von abgerauchtem Kryolith.

Nach K. ARNDT (22) wird bei Zusatz von Al_2O_3 zu Kryolith der Anodeneffekt dadurch verhindert, dass durch die Reaktionen



der feine Kohlenstaub auf der Anode verbraucht und die wirksame Anodenoberfläche immer wieder erneuert wird. Eine mit feinem Kohlenstaub bedeckte Elektrode soll die Entstehung des Anodeneffektes erleichtern. Dann müsste aber auch durch die Bildung von CF_4 , die thermodynamisch mit noch höherer Triebkraft verläuft, der Anodeneffekt unterdrückt werden. Aber gerade die Elektrolysen reiner Fluoride, bei denen CF_4 in hohem Masse auftritt, liefern sehr niedrige Werte der kritischen Stromdichten. Ausserdem sollte an einer glatten, spektralreinen Graphitelektrode der Anodeneffekt schwerer zu erzeugen sein als an normalen Kohleelektroden. Unsere Versuche in dieser Richtung ergaben aber das Gegenteil.

ABB. 32a

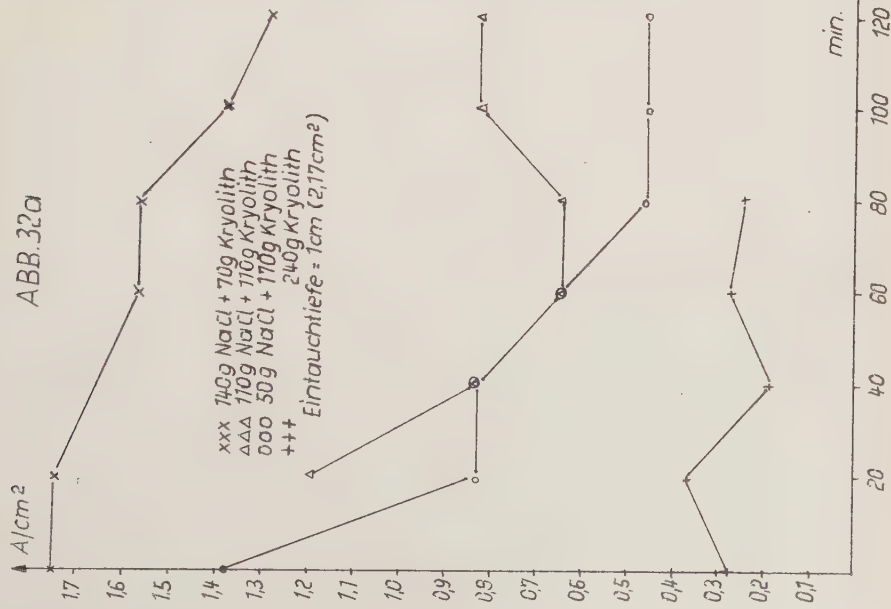
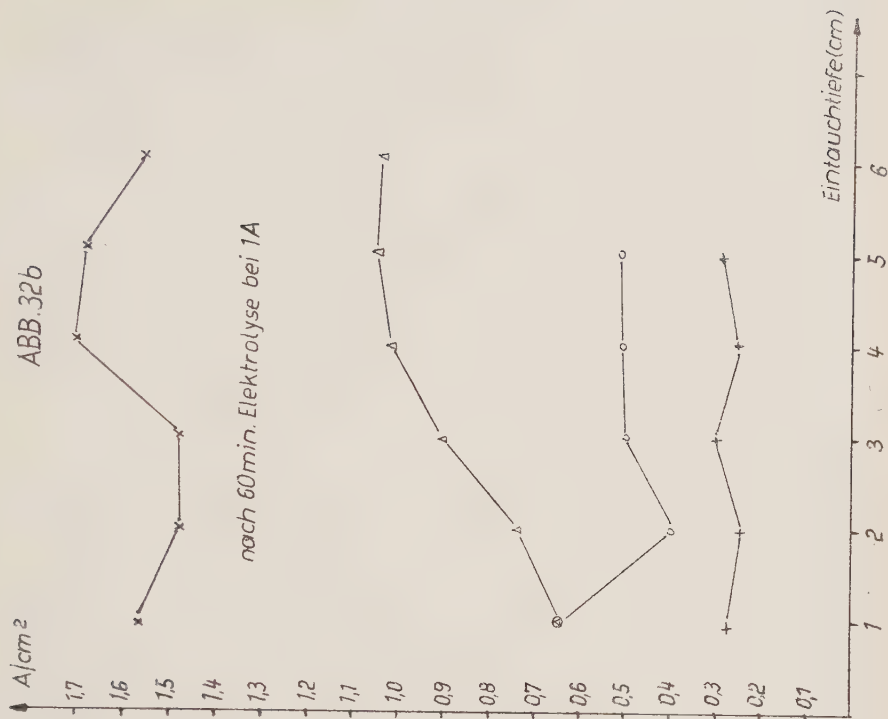


ABB. 32b



Die Elektrodenvorgänge bei der Kryolith/Tonerde-Elektrolyse sind noch nicht genau aufgeklärt. Bei der technischen Aluminiumelektrolyse tritt der Anodeneffekt auf, wenn der Al_2O_3 -Gehalt des Kryolith/Tonerde-Bades unter 1% sinkt. (Fulda-Ginsberg: Tonerde und Aluminium II. Teil) . C.W.KARPATSCHEW (23) prüfte Schmelzen mit verschiedenem Al_2O_3 -Gehalt auf ihre kritischen Stromdichten. Die Ergebnisse sind in folgender Tabelle aufgeführt:

Al_2O_3 -Gehalt in %	kritische Stromdichte A/cm^2	Al_2O_3 -Gehalt in %	kritische Stromdichte A/cm^2
0	0.46	3	4.44
0.5	0.83	4	5.85
1	2.02	5	7.15
2	3.08		

Die Werte, die V. SCHISCHKIN (18) bei seinen Versuchen erhielt liegen etwas niedriger.

Bei wachsendem Zusatz von NaCl zur Kryolith-Schmelze steigt die kritische Stromdichte an (Abb. 32a u. 32b). Der Grund dafür dürfte in der merklichen Entwicklung von Chlor an der Anode zu suchen sein.

Die Abscheidung von Chlor lässt sich vielleicht in Analogie zu der Reaktion von K_2TiF_6 bzw. K_2ZrF_6 mit NaCl 9) 10) durch folgenden Bruttovorgang erklären:



3.42 Ähnliche Doppelfluoride.

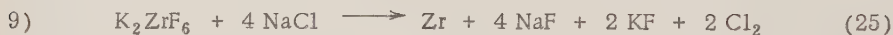
Andere Doppelfluoride, wie K_2TiF_6 und KNbF_7 zeigten ein ähnliches Verhalten wie Kryolith.

Der Anodeneffekt entstand mit fortschreitender Elektrolyse bei immer kleineren Stromdichten. Nach Durchlaufen eines Minimums nahm die kritische Stromdichte wieder zu. Die Ergebnisse, die E. ROSSBERGER (24) bei der Abscheidung von Titan erhielt, liessen sich bestätigen. ROSSBERGER führte den Anstieg der kritischen Stromdichten auf die Konzentrationserhöhung niederwertiger Titan-Verbindungen zurück.

Man konnte auch bei diesen Schmelzen beobachten, dass Anoden, die den Anodeneffekt bei hohen Stromdichten zeigten, diesen dann auch im Verlaufe der Elektrolyse bei niedrigen Stromdichten gaben. Dagegen liess sich an Elektroden, die von Anfang an mit der entsprechend niedrigen Stromdichte belastet wurden, der Effekt nicht feststellen.

Zusatz von Alkalichloriden setzte auch bei diesen Versuchen die kritische Stromdichte herauf.

Nach den Reaktionen:



ist auch hier die Wirkung auf die Entstehung von Chlor zurückzuführen.

3.5 Elektrolysen von Alkalihalogeniden.

3.51 Alkalichloride.

Es schien wünschenswert die Alkalihalogenide, die bei der normalen Schmelzflusselektrolyse als Trägersalze dienen im Hinblick auf den Anodeneffekt zu überprüfen.

Die Versuche (Abb. 33a u. 33b) wurden in spektralreinen Kohletiegeln durchgeführt. Da das Kalium sich in das Graphitgitter einlagerte und die Tiegel zerstörte, liess sich mit Kaliumchlorid eine längere Elektrolyse nicht durchführen. Von den Alkalichloriden zeigte nur LiCl ein stark abweichendes Verhalten, während Kaliumchlorid und Natriumchlorid in ihrer Neigung zum Effekt weitgehend übereinstimmten.

E. PROBST (13) stellte bei seinen Untersuchungen fest, dass in KCl-Schmelzen und bei Zusatz von KCl zu Bleichlorid-Schmelzen der Anodeneffekt nur schwer zu erzeugen war. Er sieht den Grund dafür in der starken Oxydempfindlichkeit der Schmelze und im Festhaften von ungelöstem KCl auf der Anode. Ein derartiges Verhalten von KCl konnten wir bei unseren Versuchen nicht feststellen; so lagen z.B. bei Zusatz von KCl zur NaCl-Schmelze die kritischen Stromdichten in der gleichen Höhe wie vorher. Unseres Erachtens liegt der Unterschied darin, dass E. PROBST unter Luftzutritt arbeitete und daher Alkalioxyde erhielt, während wir unsere Versuche in Argonatmosphäre durchführten.

Beim Arbeiten in Al_2O_3 -Tiegeln (siehe Abb. 34, s.29) stieg die kritische Stromdichte — besonders bei KCl-Schmelzen — im Verlauf der Elektrolyse stark an. Unerwarteter Weise erhöhte aber ein Zusatz von KCl zu NaCl-Schmelze die Effektneigung. Ein Angriff der Salzschnmelzen auf den Al_2O_3 -Tiegel liess sich nicht feststellen.

ABB 33a

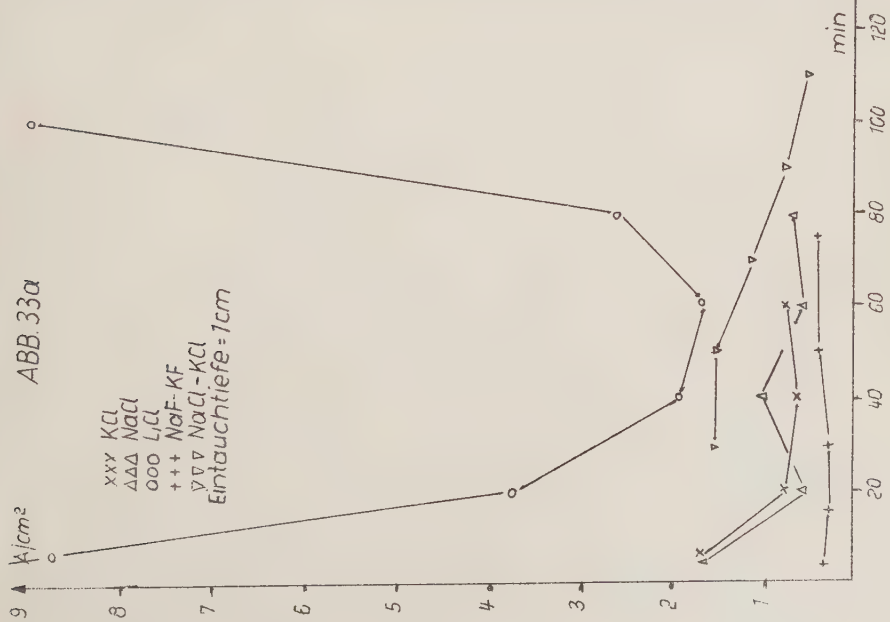
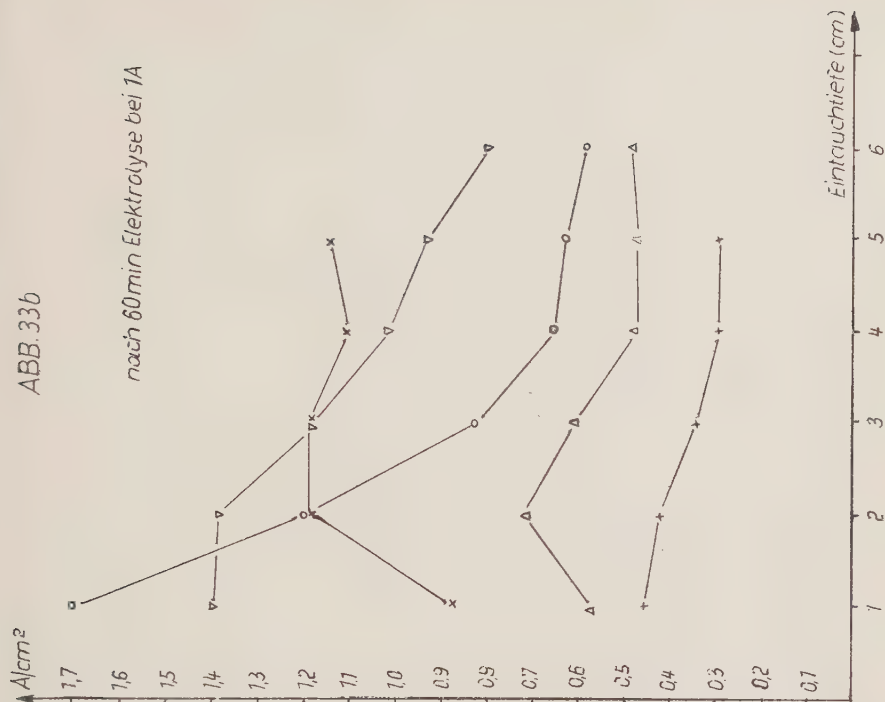


ABB 33b

nach 60 min Elektrolyse bei 1A



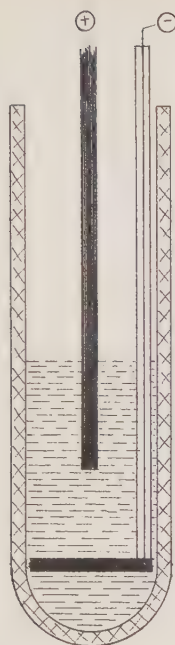


Abb. 34

*Elektrodenanordnung im
Al₂O₃-Tiegel*

Versuch 17

Schmelze: 220 g KCl.

Gefäß: Al₂O₃-Tiegel (innerer Ø = 4.5 cm).

Kathode: Kohleplatte (Ø = 4 cm).

Anode: Graphit (R.W.O. Ø = 0.6 cm).

Temperatur: 930°C.

Schmelzhöhe: 8 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Tabelle 19

Eintauchtiefe der Anode 2 cm.

Zeit (min)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
Anfang	7.2 (4.6)	1.78	66
20	4.0 (2.6)	0.99	44
40	20.0 (9.0)	4.95	66
60	20.0 (11.0)	4.95	66

Ging man bei Messung der kritischen Stromdichten von höherer zu kleinerer Eintauchtiefe über, so erhielt man den Effekt sehr viel leichter (statt 4.95 A/cm^2 - 1.48 A/cm^2).

Versuch 18

Schmelze: 210 g NaCl.

Gefäß: Al_2O_3 -Tiegel.

Kathode: wie Versuch 17.

Anode: Graphit (R.W.O. $\varnothing = 0.5 \text{ cm}$).

Temperatur: 940°C .

Schmelzhöhe: 8 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Nach 1 Stunde wurden 10 g KCl zugesetzt.

Tabelle 20

Eintauchtiefe der Anode 2 cm.

Zeit (min)	Stromstärke (A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
Anfang	14.0 (8.0)	4.20	58
20	3.6 (2.8)	1.08	46
40	5.0 (3.2)	1.50	50
60	8.0 (5.0)	2.40	52
+ KCl			
80	5.0 (3.8)	1.50	51
100	4.6 (3.0)	1.38	50

3.52 Schmelzen von Natriumfluorid - Kaliumfluorid.

Es wurde eine Mischung von NaF/KF verwendet (60 Molprozent NaF; Schmelzpunkt des Eutektikums 700°C), um eine möglichst dünnflüssige Schmelze zu erhalten. Auch bei diesen Schmelzen trat die gleiche Erscheinung auf, die wir schon bei den Blei- und Silberfluoridschmelzen beobachtet hatten. Schaltete man den Strom während des Effektes ab und sofort wieder ein, so erscheint der Anodeneffekt schon bei äusserst niedrigen Stromdichten. Verringert man beim Anodeneffekt langsam die Stromstärke, so geht das ruhige, gleichmässige Licht in ein flackerndes Leuchten über, das bei sehr niedrigen Stromdichten aus- und einsetzt.

ABB. 35a

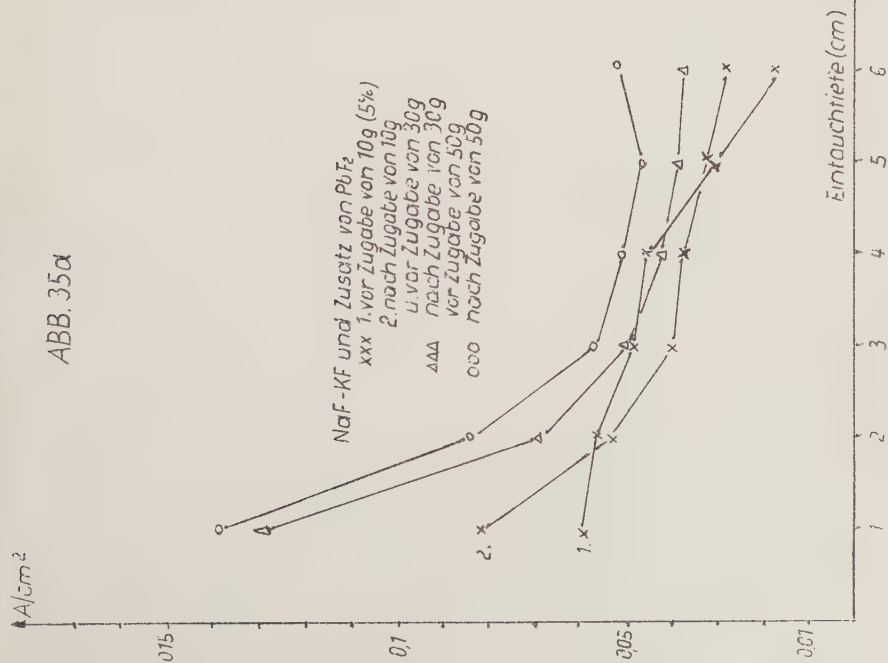
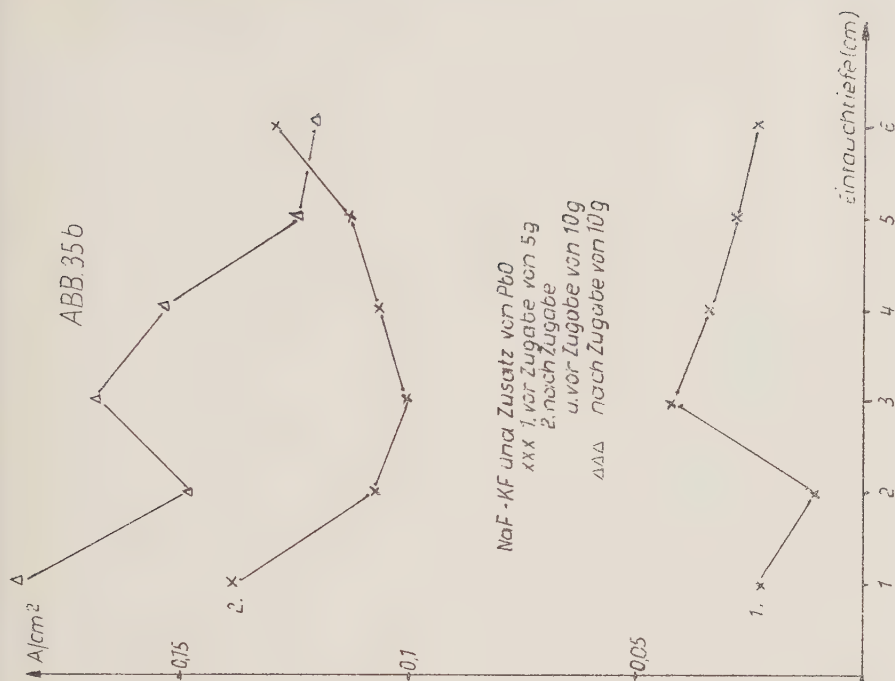


ABB. 35b



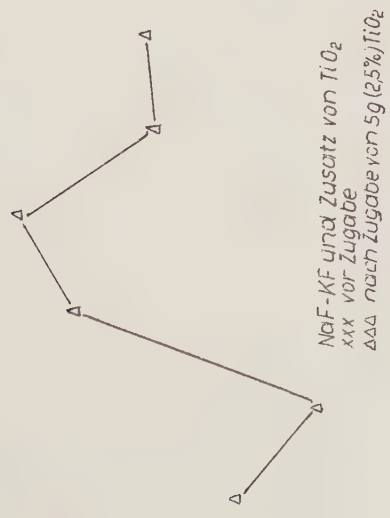
A/cm²

ABB. 36a

1,5

1,0

0,5



Eintauchtiefe (cm)

1

2

3

4

5

6

A/cm²

ABB. 36b

0,8

0,7

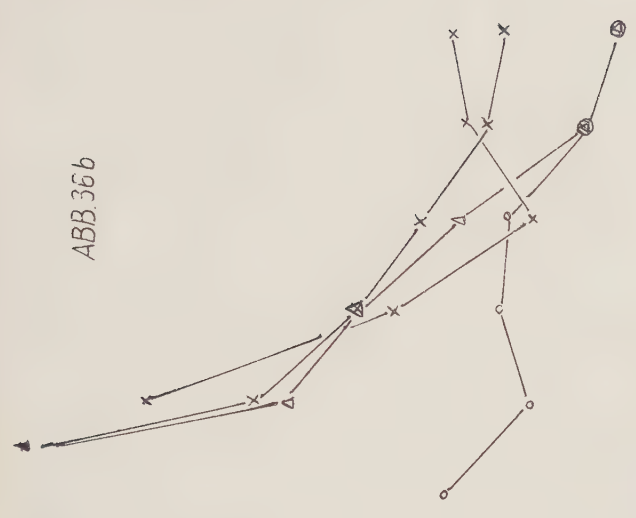
0,6

0,5

0,4

0,3

NaF-KF und Zusatz von K_2TiF_6
 xxx 1. ohne Zusatz
 2. nach Zusatz von 5g (25%)
 vor Zugabe von 15g (7,5%)
 ΔΔΔ nach Zugabe von 15g
 vor Zugabe von 25g (12,5%)
 ooo nach Zusatz von 25g



Eintauchtiefe (cm)

1

2

3

4

5

6

Die normale Elektrolyse tritt aber erst bei Stromdichten von etwa $0.01-0.02 \text{ A/cm}^2$ wieder ein.

Eine Dauerelektrolyse der Alkalifluoridschmelzen war praktisch nicht möglich, da der Anodeneffekt im Verlauf der Elektrolyse bei immer niedrigeren Stromdichten (ca. 0.05 A/cm^2) auftrat. In Abb. 33a u. 33b ist die Abhängigkeit der kritischen Stromdichten von der Zeit und der Eintauchtiefe der Anode aufgetragen.

Die folgende Tabelle gibt die Werte eines weiteren Versuches wieder.

Versuch 19

Schmelze: 600 g NaF KF.

Gefäß: spektralreiner Kohletiegel (innerer $\varnothing = 6.3 \text{ cm}$).

Anode: Graphit (R.W.O. $\varnothing = 0.6 \text{ cm}$).

Temperatur: 950°C .

Schmelzhöhe: 7.5 cm.

Es wurde in Argonatmosphäre gearbeitet.

Tabelle 21

Anfang der Elektrolyse:

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm^2) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	0.5 (0.4)	0.23	50
2	0.62 (0.48)	0.154	52
3	0.96 (0.7)	0.162	52
4	0.96 (0.7)	0.122	52
5	1.5 (1.3)	0.154	52

Tabelle 22

Nach 1 Stunde Elektrolyse:

1	0.7 (0.6)	0.324	52
2	1.5 (0.9)	0.37	52
3	1.9 (1.3)	0.32	53
4	2.0 (1.8)	0.255	53
5	2.0 (1.4)	0.206	49

Der Einfluss von Fremdelektrolyten wurde durch Zusatz von PbF_2 , K_2TiF_6 , Ti-Metall, TiO_2 ; PbO und KCl geprüft (Abb. 35a u. 35b; Abb. 36a u. 36b).

Von diesen Substanzen zeigten PbF_2 und K_2TiF_6 nur in grösseren Mengen eine geringfügige Verschiebung der kritischen Stromdichte, während diese durch PbO und TiO_2 stark heraufgesetzt wurde. Selbst bei Zusatz von 50 g KCl blieb die kritische Stromdichte weitgehend konstant, wie folgende Wertetabelle zeigt. (Die Werte nach der Zugabe von KCl sind in Klammern gesetzt.)

Tabelle 23

Eintauchtiefe (cm)	Stromstärke(A) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Stromdichte (A/cm ²) bei Auftreten d. Anodeneffektes	Spannung (V) während d. Anodeneffektes
1	0.9 (1.0)	0.415 (0.462)	53 (38)
2	1.4 (1.5)	0.345 (0.371)	53 (36)
3	2.2 (1.8)	0.37 (0.304)	56 (38)
4	2.0 (2.0)	0.25 (0.25)	56 (36)
5	4.0 (2.4)	0.41 (0.24)	56 (38)

3.6 Elektrolysen von Manganchlorid, Nickelchlorid.

Die Versuche wurden in Supremax-U-Rohren durchgeführt. Vorher wurden die Salze scharf getrocknet. Trotzdem machte sich der Wassergehalt noch unangenehm bemerkbar; er liess sich erst durch eine lange Elektrolyse beseitigen. Am Anfang der Elektrolyse trat der Anodeneffekt häufig erst nach einer kurzen Dauerelektrolyse bei 20 A auf, was -- je nach der Eintauchtiefe -- einer Stromdichte von 9.2-1.74 A/cm² entspricht.

Der Abfall der kritischen Stromdichten mit der Zeit war bei Manganchlorid am grössten, während er bei den beiden anderen Salzen sehr gering war.

Phänomenologisch zeigte der Anodeneffekt keinen Unterschied gegenüber den vorhergehenden Versuchen.

Die kritischen Stromdichten in Abhängigkeit von der Zeit und der Eintauchtiefe der Anode sind in Abb. 37a und 38a + b aufgetragen.

3.7 Verschiedene andere Substanzen.

Bei den bisher durchgeführten Versuchen mit Chloriden und Fluoriden hatte sich gezeigt, dass letztere stärker zur Bildung des Anodeneffektes neigen. Wir haben nun in einigen Versuchen das Verhalten der Bromide und Jodide geprüft und zwar in Alkalischlorschmelzen bei Zusatz von KBr , KJ und Silberbromid. Es stellte sich dabei heraus, dass die Bromide und Jodide erst bei sehr hohen Stromdichten den Anodeneffekt geben.

ABB. 37a

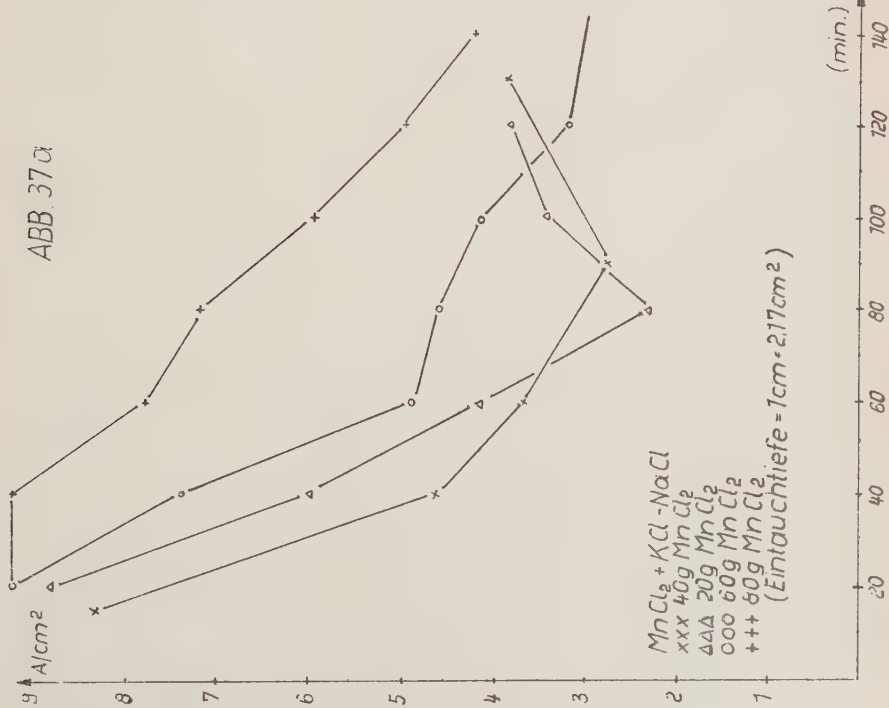
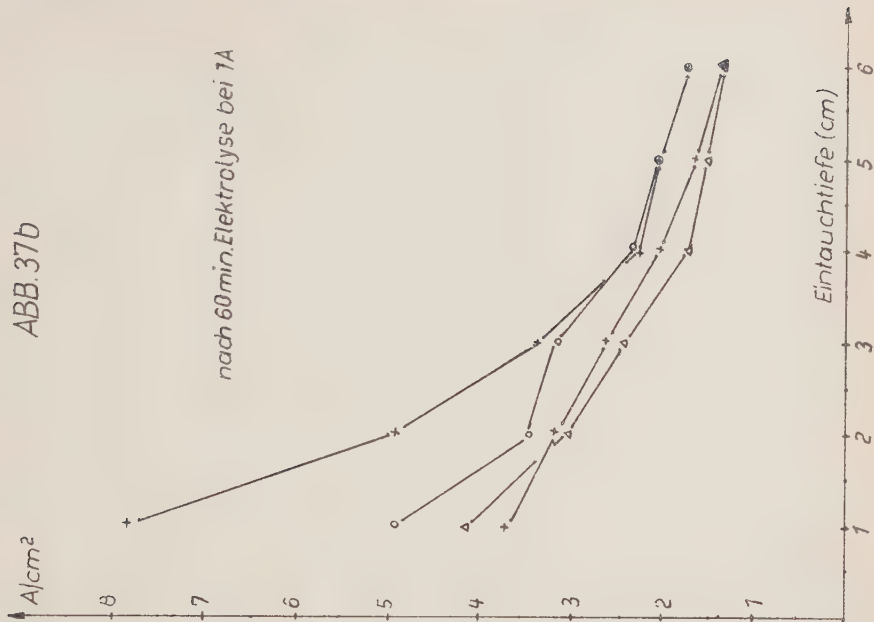
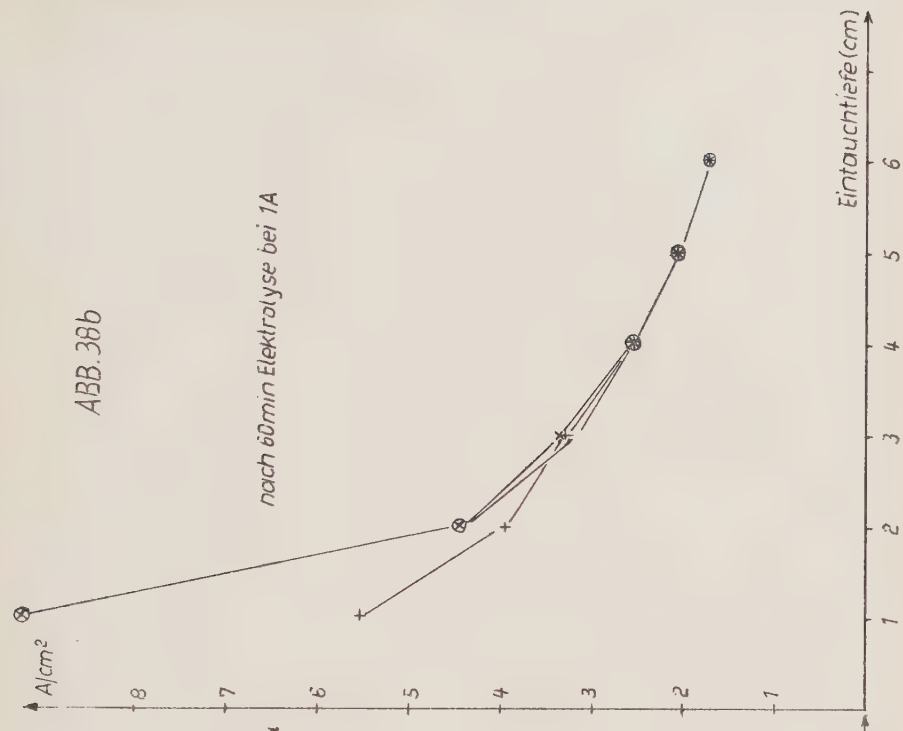
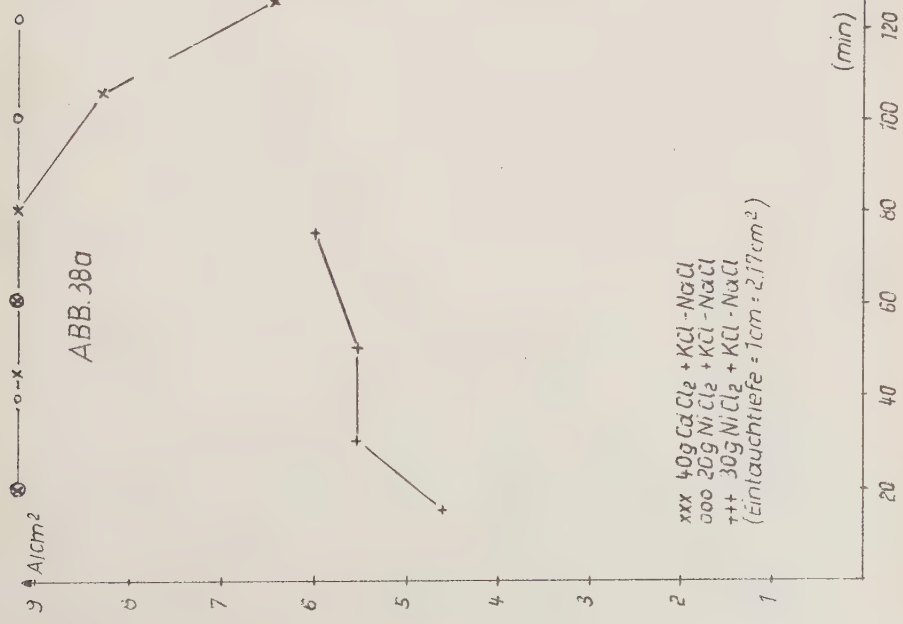


ABB. 37b





Die Neigung zum Effekt nimmt also in der Reihe der Halogenide vom Fluor zum Jod ab.

Das Verhalten anderer Anionen wurde in Schmelzen von Kaliumkarbonat und Natriumkarbonat untersucht. Ein Anodeneffekt konnte bei diesen Schmelzen — selbst bei Stromdichten von annähernd 20 A/cm^2 — nicht beobachtet werden. Tauchte man die Anode etwa 2 mm tief ein, so trat bei ungefähr 20-25 A eine Erscheinung auf, die sich vom Anodeneffekt wesentlich unterscheidet. Das Leuchten an der Anode war im Gegensatz zu diesem grell und unregelmässig.

4.

Diskussion der Versuche

Es hat sich bei allen untersuchten Schmelzen herausgestellt, dass für jeden Stoff eine sogenannte "kritische Stromdichte" existiert, oberhalb derer der Anodeneffekt eintritt. Sie ist von verschiedenen Bedingungen abhängig:

- 1) von der Art der Schmelze
- 2) vom Anodenmaterial
- 3) von der Form und Anordnung der Anode
- 4) von der Eintauchtiefe der Anode
- 5) von der Geschwindigkeit der Stromstärkeänderung
- 6) von der Elektrolysedauer (nicht in allen Fällen !)
- 7) von der Art der Zusätze

Arbeitet man unter gleichbleibenden Bedingungen, so ergibt sich für den jeweiligen Versuch ein ziemlich konstanter Wert der kritischen Stromdichte.

In Bezug auf das Anodenmaterial lässt sich feststellen, dass spektralreine Graphitelektroden leichter den Anodeneffekt geben, als poröse Kohleelektroden. Das liegt aber wahrscheinlich daran, dass die porösen Anoden (z.B. Schweisskohlen) verunreinigt sind und diese Verunreinigungen die Ausbildung des Effektes stören. Bei längerer Elektrolysedauer gleichen sich die Kohleanoden den Graphitelektroden an. Die spektralreinen Graphitanoden sollen nach Angabe der Herstellungsfirma keine Porosität aufweisen.

Dass die zylindrischen Anoden den Effekt leichter geben als pyramidenförmige, wird verständlich, wenn man bedenkt, dass die Bildung der Gashaut vom unteren Rand der Anode eingeleitet wird. (Wir konnten immer wieder beobachten, dass sich unter der Anode eine Gasblase bildet, von der aus die Entstehung der Gashaut einsetzte). Nun hält sich aber eine Gasblase unter einer zylindrischen Anode besser als unter einer Spitze.

Die Versuche mit aufgerichteter Anode bestätigen diese Feststellung. Bei diesen kann sich keine — in Gestalt einer Gasblase — "präformierte" Gashaut bilden, deshalb liegen hier die "kritischen" Stromdichten auch so ausserordentlich hoch.

Die geringen kritischen Stromdichten bei grösserer Eintauchtiefe sind darauf zurückzuführen, dass sich einmal die Stromlinienverteilung ändert und zum anderen, dass der Einfluss der Gasblase sich hier stärker auswirkt.

Versucht man den Effekt schnell zu erzeugen, so tritt er erst bei höheren Stromdichten auf als bei normaler Stromstärkeerhöhung. Das weist darauf hin, dass beim Auftreten des Anodeneffektes auch ein thermischer Effekt eine Rolle spielt, da ein elektrostatischer Effekt sofort auftreten sollte. Trotzdem kann man aber den

Anodeneffekt nicht auf einen rein thermischen Verdampfungs-Effekt zurückführen; dann müsste er nämlich bei den leichter siedenden Jodiden und Bromiden leichter auftreten als bei den Chloriden. Die Erfahrung aber zeigt das gerade Gegenteil; bei den Jodiden und Bromiden war im Gegensatz zu den Chloriden und Fluoriden kein Effekt zu erhalten. Theoretische Untersuchungen von P. DROSSBACH (20) ergaben, dass zur Erzeugung der Siedetemperatur der Flüssigkeit Stromdichten erforderlich sind, die man beim Auftreten des Anodeneffektes normalerweise nicht beobachtet. Während des Effektes wird sich aber ein Temperatureffekt überlagern, der zur Stabilität der Gashaut beiträgt.

Was ist nun aber massgebend für das Entstehen des Anodeneffektes und das Haften der Gasblasen bzw. der Gashaut an der Anode?

A. COEHN und H. NEUMANN (27) untersuchten das Verhalten von elektrolytisch abgeschiedenem Wasserstoff in wässrigen Lösungen von Schwefelsäure und Kaliumhydroxyd. Sie führten das Haften und die Grösse der Gasblasen auf deren elektrische Ladung zurück. Dem widersprachen vor allem russische Autoren wie B. KABANOW; A. GORODETZKAJA; A. N. FRUMKIN (28-29). Nach ihren Untersuchungen (in wässrigen Lösungen) beruht die Änderung der Gasblasengrösse auf einer Änderung der Oberflächenkräfte. Die Grenzflächenspannung Elektrode/Lösung ist aber wiederum abhängig vom Potential der Elektrode. Eine Gasblase haftet umso fester an der Elektrode und erreicht umso grössere Dimensionen, je grösser ihr Randwinkel ist.

H. v. WARTENBERG (17 ff.) schloss aus seinen Versuchen über die Benetzung von Elektroden durch Schmelzen, dass das Haften von Gasblasen und damit auch das Entstehen des Anodeneffektes auf eine mangelnde Benetzung der Elektrodenoberfläche durch die Schmelze zurückzuführen ist. Danach soll das abweichende Verhalten der verschiedenen Schmelzen bei der Entstehung des Anodeneffektes auf ihren unterschiedlichen Oberflächenspannungen beruhen. Quantitative Berechnungen wurden jedoch nicht durchgeführt. Diese seien im folgenden nachgeholt.

Betrachtet man die Grenzflächenspannungen, die an den Grenzflächen Elektrode/Schmelze, Elektrode/Gasblase und Schmelze/Gasblase auftreten, so erhält man (Abb. 39) in bekannter Weise:

$$\begin{aligned} \sigma_{23} \cdot \cos \vartheta + \sigma_{12} &= \sigma_{13} \\ 12) \quad \cos \vartheta &= \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}} \end{aligned}$$

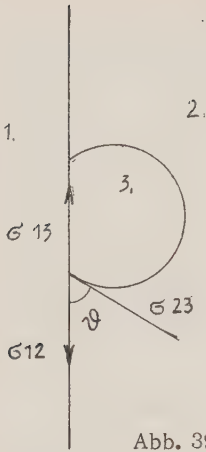


Abb. 39

Man sieht, dass $\cos \vartheta$ umso kleiner und ϑ umso grösser wird, je grösser σ_{23} wird.

Es wird:

1. $\cos \vartheta = 1$ für $\sigma_{13} - \sigma_{12} = \sigma_{23}$
 $\vartheta = 0$ Die Flüssigkeit wirkt benetzend.
2. $\cos \vartheta = 0$ für $\sigma_{13} = \sigma_{12}$ oder
 $\vartheta = 90^\circ$ für $\sigma_{23} \gg \sigma_{13} - \sigma_{12}$.
3. $\cos \vartheta < 0$ für $\sigma_{13} < \sigma_{12}$.
 $\vartheta > 90^\circ$ Die Flüssigkeit wirkt nicht benetzend.
4. $\cos \vartheta = -1$ für $\sigma_{13} - \sigma_{12} = -\sigma_{23}$.
 $\vartheta = 180^\circ$

Bei Versuchen zum Anodeneffekt geht $\cos \vartheta$ von positiven zu stark negativen Werten über. Das kann auf folgenden Möglichkeiten beruhen:

1. $\sigma_{13} - \sigma_{12}$ wird allmählich kleiner und schliesslich negativ.
2. σ_{23} wird allmählich grösser.

Dass sich σ_{23} ändert, konnte experimentell beobachtet werden an der Änderung der Form der Gasblasen an dem in den Elektrolyten ragenden Teil.

3. Die Haftung der Gasblasen nimmt mit wachsender Stromdichte zu. Das spricht für zunehmende Adsorptionskräfte (P ad.) und wachsendes σ_{23} .

Unter Berücksichtigung des Auftriebs P erhält man (Abb. 40):

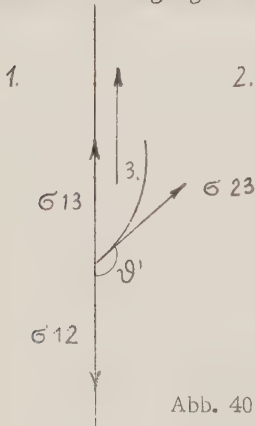


Abb. 40

$$13) P = 4r (\sigma_{12} + \sigma_{23} \cdot \cos \vartheta' - \sigma_{13})$$

$$\cos \vartheta' = \frac{P}{4r \sigma_{23}} + \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}$$

$$\cos \vartheta' = \frac{P}{4r \sigma_{23}} + \cos \vartheta.$$

Es ist ϑ' stets kleiner als ϑ . Die Gleichgewichtsbedingung lautet jetzt:

$$4r \sigma_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) = P = \text{Auftrieb.}$$

Ableitung der Gleichung 13) (Abb. 41).

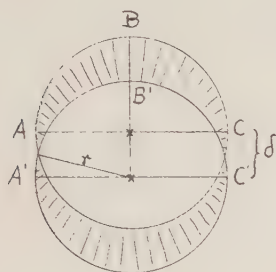


Abb. 41

Die Gasblase (Radius = r) werde durch den Auftrieb um die Strecke δ verschoben.

Es ist dann:

Die obere schraffierte Fläche ist gleich der Halbkreisfläche ABC plus dem Rechteck A'B'C' minus der Halbkreisfläche A'B'C',

$$\text{also: } \frac{1}{2} r^2 \pi + 2 r \delta - \frac{1}{2} r^2 \pi = 2 r \delta$$

Für beide Flächen erhält man: $2 \cdot 2 r \delta = 4 r \delta$

Die Oberflächenänderung ΔO ist also $4 r \delta$

Nun ist aber $\sigma \cdot \Delta O = P \cdot \delta$,

so dass $P = 4 r \sigma$ wird.

Bei einer kugelförmigen Gasblase gilt:

$$14) \quad 4r \cdot \sigma_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) = \frac{4 R^3 \pi}{3} \varrho g$$

(R = Radius der Gasblase; ρ = Dichte der Schmelze; g = Erdbeschleunigung).

Man kann nun verschiedene Gasblasenformen annehmen:

A.) Die Höhe der Gasblase beträgt $2 R - h$ (Abb. 42):

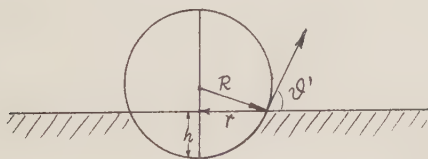


Abb. 42

Es ist dann:

$$1. \quad 4r \sigma_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) = \frac{4 R^3 \pi}{3} \varrho g - \frac{1}{3} \pi h^2 (3 R - h) \varrho g$$

$$2. \quad \cos (90 - \vartheta') = \frac{r}{R} = \sin \vartheta'$$

und wir erhalten

$$15) \quad 4r \sigma_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) = \frac{4 R^3 \pi}{3} \varrho g - \frac{1}{3} \pi R^3 [1 - \cos \vartheta']^2 [2 + \cos \vartheta'] \varrho g$$

oder

$$12 \sigma_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) \cdot \sin \vartheta' = R^2 \pi [4 - (1 - \cos \vartheta')^2 (2 + \cos \vartheta')] \varrho g$$

B.) Die Gasblase hat die Form einer Kugelkalotte:

Das Volumen der Kalotte ist $V = \frac{\pi h^2}{3} (3R - h)$ h = Höhe d. Kalotte
Man erhält:

$$16) \quad 12 \tilde{\sigma}_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) \sin \vartheta' = R^2 \pi [(1 + \cos \vartheta')^2 (2 - \cos \vartheta')] \varrho g$$

$$R = \sqrt{\frac{12 \tilde{\sigma}_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) \sin \vartheta'}{\varrho g \pi [(1 + \cos \vartheta')^2 \cdot (2 - \cos \vartheta')]}}$$

$$r = R \cdot \sin \vartheta'$$

C.) Die Gasblase ist eine Halbkugel:

$$r = R; \quad V = \frac{2 R^3 \pi}{3}$$

Es ist dann

$$17) \quad 12 \tilde{\sigma}_{23} (\cos \vartheta' - \cos \vartheta) \sin \vartheta' = 2 R^2 \pi \varrho g$$

Da $\vartheta' = 90^\circ$ wird $\cos \vartheta' = 0$ und $\cos \vartheta$ negativ, so dass:

$$6 \tilde{\sigma}_{23} (\cos \vartheta) = R^2 \pi \varrho g \quad r = R = \sqrt{\frac{6 \tilde{\sigma}_{23} (\cos \vartheta)}{\varrho g \pi}}$$

An Hand dieser Gleichungen werden im folgenden die Radien und Auftriebskräfte einiger Beispiele errechnet.

ad B:

$$\vartheta = 135^\circ \quad \vartheta' = 100^\circ \quad \tilde{\sigma}_{23} = 120 \text{ Dyn/cm} \quad \varrho = 3$$

$$R = \sqrt{\frac{12 \cdot 120 \cdot 0.526 \cdot 0.985}{3 \cdot 981 \cdot \pi \cdot 0.826 \cdot 2.174}} = 0.212 \text{ cm} \quad \begin{array}{l} r = 0.21 \text{ cm} \\ h = 0.175 \text{ cm} \end{array}$$

Der Auftrieb ist:

$$P = \frac{R^3 \pi}{3} (1 + \cos \vartheta')^2 (2 - \cos \vartheta') \varrho g$$

$$P = \frac{9.6 \cdot 10^{-3} \pi}{3} \cdot 3 \cdot 981 \cdot 0.826 \cdot 2.174 = 52.71 \text{ Dyn}$$

ad C: 1.) Für $\vartheta = 100^\circ$ und $\sigma_{23} = 120 \text{ Dyn/cm}$ erhält man:

$$r = R = \sqrt{\frac{6 \cdot 120 \cdot 0.17}{3 \cdot 981 \cdot 3.14}} \quad R = 0.115 \text{ cm}$$

Der Auftrieb wird dann:

$$P = \frac{2 R^3 \pi \rho g}{3} = \frac{2 \cdot 1.54 \cdot 10^{-3} \pi}{3} \cdot 3 \cdot 981$$

$$\underline{P = 9.487 \text{ Dyn}}$$

2.) Für $\vartheta = 135^\circ$ erhält man:

$$R = \sqrt{\frac{6 \cdot 120 \cdot 0.706}{3 \cdot 981 \cdot 3.14}} = 0.234 \text{ cm}$$

Der Auftrieb ist dann:

$$P = \frac{2 \cdot 12.9 \cdot 10^{-3} \pi}{3} \cdot 3 \cdot 981$$

$$\underline{P = 79.46 \text{ Dyn.}}$$

Die vorhergehenden Untersuchungen zeigen, dass sich an einer Oberfläche beim Zusammenwirken von Grenzflächenspannungen und hydrostatischen Kräften stets endliche Gasblasen ausbilden werden, und dass ein Randwinkel von 180° unwahrscheinlich ist. Auch K.L. Wolf schliesst in "Physik und Chemie der Grenzflächen", Springer 1957, Seite 204, dass ein Randwinkel von 180° , der in der Tat noch nie beobachtet wurde, mit dem Wesen der zwischenmolekularen Kräfte nicht verträglich ist.

Die folgende Ableitung der Gleichung der Oberfläche einer Gasblase verdeutlicht dies noch mehr. Nach der folgenden Abbildung ist die Summe von resultierendem Druck der Kapillarkräfte und hydrostatischem Druck gleich dem Gasdruck in der Gasblase.

Man hat also am Rande die Bedingungen:

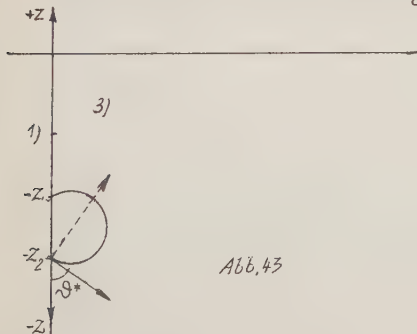


Abb. 43

$$18) \quad (a) \quad [(\sigma_{12} - \sigma_{13}) \cos \vartheta^* + \sigma_{23}] \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + p_0 - \rho g z_1 = p_{\text{gas}}$$

$$(b) \quad [(\sigma_{12} - \sigma_{13}) \cos \vartheta^* + \sigma_{23}] \left[\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right] + p_0 - \rho g z_2 = p_{\text{gas}}$$

(z ist nach der Abb. 43 negativ zu nehmen, so dass $p_0 - \rho g z$ stets positiv ist. Es kann $p_0 - \rho g z$ bei hinreichend grossem z stets so gewählt werden, dass auch bei $\vartheta^* = 180^\circ$ ($\cos \vartheta^* = -1$) Gleichgewicht der Kräfte herrscht.)

Diese Bedingungen sind Randbedingungen für die Gleichung der Oberfläche

$$19) \quad -\sigma \frac{\frac{d^2 z}{dx^2}}{\left[1 + \left(\frac{dz}{dx} \right)^2 \right]^{3/2}} + p_0 - \rho g z = p_{\text{gas}}$$

Der Wert von z_1 ist aus den Versuchsbedingungen vorgegeben; der Wert von $|z_2 - z_1| = 2r$ ergibt sich aus den weiter oben erfolgten Berechnungen.

Die Gleichung der Oberfläche lässt sich unter den angegebenen Randbedingungen integrieren. Sie führt für $x = f(z)$ auf eine elliptische Funktion.

Für uns von besonderer Bedeutung sind die Bedingungen (a) und (b), die zeigen, dass auch bei einem Randwinkel von $\vartheta^* = 180^\circ$ Gleichgewicht der Kräfte herrscht. Es resultiert also keineswegs eine Gashaut, sondern die Gasblase setzt nur an der Grenzfläche flüssig-fest mit dem Randwinkel von 180° an; sie bleibt aber endlich.

Definiert man mit K.L. WOLF (loc.cit. Seite 205) eine Adhäsionsarbeit mit

$$20) \quad \mathcal{L}_s(D)f = \sigma_f (\cos \vartheta + 1) + p_0$$

so wird diese, wie schon WOLF feststellt, auch bei einem Randwinkel von 180° nicht null; und weiter lässt sich bei einer Gasblase unter der Flüssigkeitsoberfläche an der festen Grenzfläche stets ein die Wirkung der Grenzflächenspannungen kompensierender hydrostatischer Druck realisieren, der selbst dann wirksam ist, wenn sich die Moleküle der festen und der flüssigen Phase abstossen. Diese Bedingung eines hohen hydrostatischen Druckes liegt aber bei unseren Versuchen mit grösserer Eintauchtiefe vor. Es ist somit völlig ausgeschlossen, dass die Grenzflächenspannungen zur Entstehung des Anodeneffektes irgend etwas beitragen. Man bedenke, dass flüssige Metalle Oberflächenspannungen aufweisen, die noch ein

Vielfaches der bei geschmolzenen Salzen betragen; und doch schiebt sich niemals zwischen flüssiges Metall und feste Grenzfläche eine Gashaut !

Bei einigen Versuchen haben wir in Schmelzen von PbCl_2 - KCl - NaCl durch die Anode (Graphitrohr, ausserer $\varnothing = 1 \text{ cm}$) HCl -Gas geleitet. Zur Überwindung des hydrostatischen Druckes der Schmelze war bei einer Eintauchtiefe der Anode von 2.5 cm ein Druck von 7.5 cm Wassersäule, bei einer Eintauchtiefe von 4 cm einer von 12 cm Wassersäule notwendig. Der Überdruck des durchgeleiteten Gases betrug im 1. Fall 10 cm Wassersäule $= 9810 \text{ Dyn/cm}^2$ und im zweiten Fall 8.7 cm Wassersäule $= 8530 \text{ Dyn/cm}^2$. Nimmt man an, dass dieser Druck nur auf der Unterseite der Anode wirkt, so erhält man ($1 \text{ cm} \varnothing = 0.79 \text{ cm}^2$)

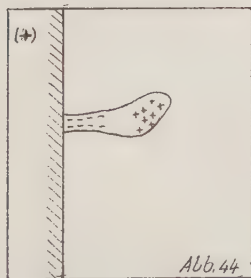
für 2.5 cm Eintauchtiefe: 7750 Dyn

für 4.0 cm Eintauchtiefe: 5730 Dyn

Wirkt der Gasdruck aber nur an der Bohrung der Anode ($r = 1 \text{ mm}$), so beträgt die Kraft immer noch annähernd 280 Dyn. Die Gashaut an der Anode wurde aber bei diesen Versuchen nicht von den Gasblasen durchbrochen, sondern man konnte beobachten, wie die Gasblasen unter der Gashaut nach oben stiegen. Auch bei Versuchen mit rotierender Anode blieb die Gashaut erhalten, bzw. entstand der Anodeneffekt bei Stromdichten, die in der gleichen Grössenordnung lagen, wie bei ruhender Anode.

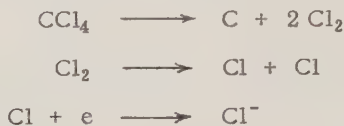
Zur Erklärung dieser Ergebnisse wird man wohl den Einfluss eines elektrostatischen Effektes annehmen müssen, wie ihn auch H.v. WARTENBERG in seinen früheren Arbeiten (14, 15) angenommen hatte.

Die recht bizarre Form der Gasblasen (Abb. 44), wie sie von P. DROSSBACH beobachtet wurden, weisen auf eine Trennung der Ladungen hin (analog zu den Ergebnissen von COEHN und NEUMANN (27)).



Möglicherweise stammen auch die Ladungen aus der Reaktion $\text{Cl} + e \rightarrow \text{Cl}^-$ in der Gashaut. Man kann annehmen, dass die Chlorionen der Schmelze (ähnliche wie bei der Glimmlichtelektrolyse) an der Grenzschicht Gashaut-Schmelze zum Teil entladen werden, und dass die Elektronen wiederum in der Gashaut Chlorionen erzeugen. Betrachtet man z.B. eine Gasblase von 4 mm Durchmesser, wie wir sie in dieser Grösse kurz vor dem Anodeneffekt schon beobachtet haben, so sind in ihr (bei einem Dissoziationsgrad des Cl_2 von $2.47 \cdot 10^{-4}$) immerhin ungefähr $1.5 \cdot 10^{14}$ Cl^- -Atome enthalten.

H. HINTENBERGER (30) stellte fest, dass von glühenden Wolframfolien negative Halogenionen emittiert werden, wenn sie mit schwer schmelzbaren halogenhaltigen Substanzen (z.B. NaCl) bedeckt sind oder in glühendem Zustand mit halogenhaltigem Dampf (z.B. CCl₄) in Berührung kommen. Im Falle des CCl₄ hätte man bei hohen Temperaturen die Vorgänge:



also die Entstehung von negativen Chlorionen im Gas durch direkten Elektronenübergang.

Beim Anodeneffekt kann man annehmen, dass mit zunehmender Stromdichte und damit wachsender Feldstärke an der Anode die Ausbeute an Cl⁻-Ionen in den Gasblasen so zunimmt, dass diese schliesslich als Gashaut fest an die Anode gepresst werden. Dieser Prozess beginnt am unteren Teil der Elektrode und pflanzt sich sehr schnell nach oben fort.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Schmelzen auf ihre Neigung zum Anodeneffekt untersucht und der Einfluss von Zusätzen geprüft.

Zur Vermeidung von Störungen verwendeten wir spektralreines Elektrodenmaterial und schränkten durch Zusatz von Alkalihalogeniden die Löslichkeit des Kathodenmetalls auf ein Minimum ein.

Durch Einleiten von HCl - bzw. Cl_2 -Gas oder durch eine längere Vorelektrolyse beseitigten wir den Oxydgehalt der Schmelze soweit als möglich. Dabei zeigte sich, dass man durch Elektrolyse zu dem niedrigsten Sauerstoffgehalt gelangen muss.

Um einen Einblick in die Bedingungen des Entstehens des Anodeneffektes zu erhalten, wurden bei Versuchen in Supremaxgefässen direkte Beobachtungen an der Anode durchgeführt.

Die Ergebnisse von K. ARNDT und H. PROBST (13) konnten — in bezug auf das Verhalten der Schmelzen gegenüber dem Anodeneffekt — zum Teil bestätigt werden, in anderen Fällen wichen sie erheblich ab. So konnten wir z.B. beim KCl keinen Unterschied gegenüber NaCl und LiCl feststellen, wie man ihn eigentlich erwarten sollte, wenn man den Anodeneffekt lediglich auf eine mangelnde Benetzung der Anode durch die Schmelze zurückführt. Die Oberflächenspannung liegt beim KCl nämlich wesentlich tiefer als beim NaCl bzw. LiCl .

Versuche, die einmal mit rotierender Anode und zum anderen unter Durchleiten von Gas durchgeführt wurden, liessen das starke Haften der Gasblasen bzw. Gashaut erkennen. Auch die bisweilen bizarren Formen und die Grösse der Gasblasen kurz vor dem Anodeneffekt lassen sich durch die Oberflächenspannung nicht erklären. Man wird bei der Ausbildung des Effektes einen elektrostatischen Effekt berücksichtigen müssen.

Dem Bundesminister für Wirtschaft sei für die grosszügige Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung von Versuchen verbindlichst gedankt. Bei den Untersuchungen wurden auch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft verwendet, für deren Bereitstellung wir ebenfalls zu Dank verpflichtet sind. Ferner danken wir Herrn Dr.-Ing. W.J. Kroll, Corvallis USA, für die Unterstützung der Arbeit und das grosse Interesse, das er ihr entgegengebracht hat.

Literatur

- 1) H.H. KELLOG J.Electrochem.Soc. 97; 133 (1950)
- 2) W. MUTHMANN; H. HOFER u. L. WEISS Ann.d.Chemie 302; 237 (1902)
- 3) M. GUNTZ Compt.rend. 117; 732 (1893)
- 4) R. LORENZ Z.f.Elektrochem. 7; 287 (1900)
- 5) K. ARNDT u. K. WILLNER Ber.d.Deutsch.Chem.Ges. 40; 3025 (1907)
- 6) A. KAILAN Z.f.anorg.Chemie 68; 141 (1910)
- 7) O. RUFF u. O. JOHANNSEN Z.f.Elektrochem. 12; 186 (1906)
- 8) B. NEUMANN u. H. OLSEN Z.f.Elektrochem. 16; 230 (1910)
- 9) P.P.FEDOTIEFF u. Wl. ILJINSKY Z.f.anorg.Chemie 80; 133 (1913)
- 10) Fr. FICHTER u. E. BRUNNER Z.f.anorg.Chemie 93; 84 (1915)
- 11) V. CZEPINSKI Z.f.anorg.Chemie 19; 245 (1899)
- 12) G. OESTERHELD u. E. BRUNNER Z.f.Elektrochem. 22; 38 (1916)
- 13) K. ARNDT u. H. PROBST Z.f.Elektrochem. 29; 323 (1923)
- 14) H.v. WARTENBERG Z.f.Elektrochem. 32; 330 (1926)
- 15) H.v. WARTENBERG Z.f.Elektrochem. 33; 526 (1927)
- 16) H.v. WARTENBERG Z.f.Elektrochem. 41; 448 (1935)
- 17) H.v. WARTENBERG Z.f.angew.Chem. 69; 258 (1957)
- 18) V. SCHISCHKIN Z.f.Elektrochem. 33; 83 (1927)
- 19) L.N. ANTIPIN u. N.G. TURPIN Zurnal fizic.Khim. 31₁; 1103 (1957)
- 20) P. DROSSBACH Z.f.Elektrochem. 55; 38 (1951)
- 21) P. DROSSBACH u. P. KRAHL Z.f.Elektrochem. 62; 178 (1958)
- 22) K. ARNDT Z.f.Elektrochem. 33; 236 (1927)
- 23) C.W. KARPATSCHEW Leichtmetall (russ.) Nr. 2 (1934)
- 24) E. ROSSBERGER Diss.Univ. München Juni 1958
- 25) M.A. STEINBERG; M.E. SIBERT; E. WAINER J.Electrochem.Soc. 101;
63 (1954)
- 26) F. NEUMAYR Diss.T.H. München Mai 1958
- 27) A. COEHN u. H. NEUMANN Z.f.Physik 20; 54; 68 (1923)
Z.f.Elektrochem. 29; 1; 306 (1923)
- 28) B. KABANOW; A. FRUMKIN Sow.Phys.
(Physik.Z.d.UdSSR) 1; 255 (1932)
Sow.Phys. 5; 418 (1935)
Z.f.Physik.Chem. Abt. A 165; 433 (1933)
- 29) A.N. FRUMKIN Acta physicochimica USSR 9; 313, 327 (1938)
- 30) H. HINTENBERGER Helv.phys.Acta 24; 307 (1951)

Lebenslauf

Am 3. April 1929 wurde ich zu Haltern/Westfalen als Sohn des O.-Lokführers a.D. Paul Krahl geboren. Ich besuchte von 1935-1939 die Volksschule in Haltern, anschliessend bis 1944 die dortige Oberschule für Jungen. Von 1945-1949 ging ich in die Oberschule zu Warendorf, die ich Ostern 1949 mit dem Reifezeugnis verliess.

Nach einjähriger Praktikantentätigkeit in einem Kokereilabor begann ich im Sommersemester 1950 an der Hochschule in Regensburg das Studium der Chemie.

Am 22. Juni 1956 legte ich die Diplomchemiker-Hauptprüfung an der Universität München ab. Von Juli 1956 bis März 1957 führte ich unter Anleitung von Herrn Professor Dr. Drossbach meine Diplomarbeit durch.

Anschliessend begann ich die vorliegende Dissertationsarbeit über das Thema "Zur Kenntnis des Anodeneffektes".

